Über die Einwirkung von Pyridin und Isochinolin auf 2,4 Dinitrochlornaphtalin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Marburg

vorgelegt von

Friedrich Krollpfeiffer
aus Uelzen (Hannover).

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Marburg i. H.
Chr. Schaaf, Spezialdruckerei für Dissertationen.
1914.

Von der philosophischen Fakultät der Universität Marburg
als Dissertation angenommen am 20. Februar 1914

Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Th. Zincke.

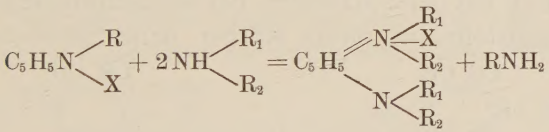
Meinen lieben Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556030_0023

Allgemeiner Teil.

Im Jahre 1903 zeigten *Zincke*[1]) und *König*[2]) unabhängig von einander zwei im Prinzip gleiche Wege für bequeme Darstellung eigenartiger Pyridinfarbstoffe[3]). Letztere entstehen durch die Einwirkung primärer und sekundärer aromatischer Amine auf die Additionsprodukte einiger elektronegativer Halogenverbindungen an Pyridin nach folgendem Schema.



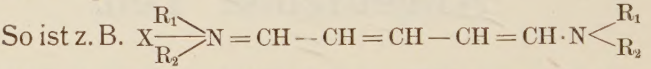
Bei seinen ersten Arbeiten auf diesem Gebiete war die von *Zincke* an Pyridin addierte Verbindung RX: 2,4 Dinitrochlor- oder Dinitrobrombenzol, während *König* als solche das Bromcyan

1) A. 330, 361; 333, 296; 338, 107; 339, 193; 341, 365; 353, 380.

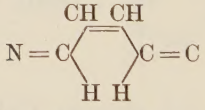
2) J. pr. 69, 105; 70, 89.

3) In diese Klasse gehören auch, wie *Zincke* und *Mühlhausen* gezeigt haben, die bei der Einwirkung von Arylaminen und Salzsäure auf Furfurol entstehenden Farbstoffe. Diese sind einfache Oxypyridinfarbstoffe. B. 38, 3824.

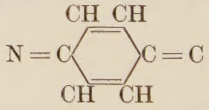
verwandte[1]). Neben den Farbstoffen traten als Spaltprodukte Dinitranilin resp. Cyanamid auf. Die Frage nach dem Ursprung des Stickstoffatoms dieser beiden Verbindungen ist durch *Zincke*[2]) dahin beantwortet worden, daß dieses dem Pyridinringe entstammt. Hiermit ist gleichzeitig die zunächst von *König*[3]) für die Pyridinfarbstoffe angenommene cyklische Formel widerlegt. Vielmehr kommt ihnen eine durch viele Tatsachen gestützte offene Formel zu.

So ist z. B.  das Bild des Pyridinfarbstoffes aus dem aromatischen Amin NHR_1R_2, X ist ein Halogenatom.

Durch diese Formel hat *Zincke*[4]) in ganz ungezwungener Weise auch die Frage nach dem Farbstoffcharakter der Verbindungen gelöst, während bei Beibehaltung einer cyklischen Formel diese Verhältnisse ungleich schwieriger liegen. Der von ihm herangezogene Vergleich mit den Farbstoffen der Rosanilinreihe erklärt die Farbstoffnatur dieser Körper ohne Schwierigkeit.



Chromophor der Pyridinfarbstoffe.



Chromophor der Triphenylmethanfarbstoffe.

1) Eine dritte Synthese der Pyridinfarbstoffe wurde 1910 von *Schenkel* veröffentlicht. B. 43, 2597. Er erhielt dieselben durch Einwirkung von Anilin und Salzsäure auf den Trischwefligsäureester des α, γ, α' Trioxypiperidins. Zu demselben Ergebnis waren schon vorher *Reitzenstein* und *Breuning* B. 43, 2939 gekommen.

2) A. 330, 364.

3) J. pr. 69, 120.

4) A. 338, 118.

Im Hinblick hierauf bezeichnet *König*[1]) in seiner Habilitationsschrift die Pyridinfarbstoffe sehr passend als semichinoïde Körper.

Diese Verbindungen erscheinen also als Derivate des dem Glutaconaldehyd isomeren aliphatischen Aldehydalkohols.

$$OCH \cdot CH = CH - CH = CH \cdot OH$$
$$OCH \cdot CH = CH - CH_2 - CHO \text{ (Glutaconaldehyd).}$$

Alle Versuche diesen Grundkörper der Pyridinfarbstoffe zu fassen, verliefen leider wegen der großen Empfindlichkeit, die eine derartige Verbindung notwendigerweise infolge ihres ungesättigten Charakters besitzen muß, stets vollkommen negativ. Wohl aber ist es *Zincke* und *Würker*[2]) gelungen, ein Monoanilid, und *Zincke* und *Schreyer*[3]) ein gechlortes Monoanilid des obigen Aldehydalkohols als Spaltprodukte aus den entsprechenden Pyridinfarbstoffen zu erhalten. Beide Verbindungen zeigen Hydroxylamin und Phenylhydrazin gegenüber durchaus das Verhalten eines Aldehyds. Sie entsprechen also den folgenden beiden Formeln.

$$OCH \cdot CH = CH - CH = CH \cdot N(CH_3)C_6H_5$$
$$OCH \cdot CH = CH - CH = CH \cdot NH\,C_6H_4Cl \text{ (p.)}$$

Die auf die Salzsäurespaltung des roten Produktes aus Dinitrophenylpyridiniumchlorid und Alkali gesetzten Hoffnungen, den fraglichen Aldehydalkohol zu isolieren, gingen nicht in Erfüllung. Unter dem Ein-

---

1) Habilitationsschrift. Beiträge zur Chemie der Pyridinfarbstoffe. Würzburg 1907. S. 17.

2) A. 338, 127.

3) A. 353, 382.

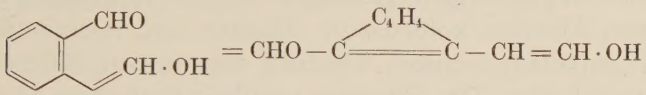
fluß von wässriger Salzsäure wird nämlich aus dem erwähnten Alkaliprodukt Dinitranilin nach folgender Gleichung abgespalten.

$$C_6H_3(NO_2)_2 — NC_5H_5 \cdot OH + H_2O = C_6H_3(NO_2)_2NH_2 + C_5H_6O_2$$

Das Spaltprodukt $C_5H_6O_2$ enthält den Rest des Pyridinkernes und mußte also der fragliche Aldehyd sein. Auf seine Existenz deutete bei allen diesbezgl. Versuchen stets ein bittermandelartiger Geruch hin, aber alle Isolierungsversuche führten zu verkohlten harzigen Schmieren. Dagegen wurde durch die Einwirkung von Anilin auf die den Aldehyd als Spaltprodukt enthaltende salzsaure Lösung der entsprechende Pyridinfarbstoff erhalten[1]). Es wurden nun auch die Additionsprodukte des Pyridins mit Dinitrobromtoluol[2]), Dinitrochlorbenzoësäure[3]), Trinitrochlorbenzol[4]) und Dinitrodichlorbenzol[5]) dargestellt, und ihre Umwandlungsprodukte näher untersucht[6]). War doch immer die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, vielleicht in diesen Reihen unter günstigeren Bedingungen den fraglichen Aldehydalkohol isolieren zu können. Auch wurden substituierte Pyridine angewandt[7]). Picolin und Lutidin wirken zwar sehr energisch ein, doch konnte nur schwer ein charakteristisches Additionsprodukt dieser Verbindungen erhalten werden. Im Gegensatz hierzu findet

1) A. 333, 308.
2) Dissert. Möller, Marburg 1903.
3) J. pr. 82, 17.
4) J. pr. 85, 217.
5) J. pr. 82, 1.
6) J. pr. 85, 207.
7) Dissert. Möller, Marburg 1903.

bei Chinolin, Chinaldin und Lepidin absolut keine Einwirkung statt. Bei den Versuchen mit Isochinolin, einem Benzpyridin, das gut addierte, hatten *Zincke* und *Weißpfennig*[1]) zunächst große Hoffnung, das Benzderivat des fraglichen Aldehydalkohols von der Formel



zu fassen. Aber weder der Aldehydalkohol, noch die von ihm sich ableitenden Farbstoffe konnten in dieser Reihe gefaßt werden. Dennoch haben die Versuche in der Reihe des Isochinolins in bezug auf die Pseudobase selbst und die Hydrazide sehr interessante Resultate ergeben, ich komme im Verlauf der Arbeit mehrfach hierauf zurück.

Auf Veranlassung von Herrn Geheimrat *Zincke* versuchte ich nun zunächst durch Addition von Dinitrochlorbenzol an Nicotin, ein durch einen hydrierten Pyrrolkern, der am Stickstoff methyliert ist, *β*-substituiertes Pyridin, in der oben angedeuteten Richtung weiter vor zu dringen. Jedoch erschien dieser Weg sehr bald aussichtslos. Denn, wenn auch das Nicotin verhältnismäßig leicht addierte, so schied sich sowohl beim Arbeiten in kalter ätherischer, als auch benzolischer Lösung das gebildete Ammoniumsalz stets in Form einer tief dunklen Schmiere, also sehr stark verunreinigt, aus. Die wässrigen Auszüge dieser Schmieren, die das Ammoniumsalz enthielten, wurden durch Schütteln mit Tierkohle in der Kälte

1) A. 396, 103.

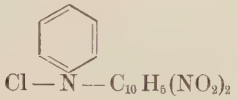
und über das Doppelsalz mit Quecksilberchlorid gereinigt. Es wurden so in sehr schlechter Ausbeute schwach gelbliche Öle erhalten, die beim Stehen im Exsikkator zu glasigen Massen erstarrten. Ein Umkrystallisieren gelang nicht. Nicht bessere Produkte erhielt ich bei Verwendung von Dinitrobrombenzol. Aus den wässrigen Lösungen dieser Verbindungen fällten Alkalien, kohlensaure Alkalien und Ammoniak ein chokoladenbraunes Produkt von unerquicklichen Eigenschaften. Das einzige krystallisiert erhaltene Produkt dieser Reihe war das schwarze Phenylhydrazid. Auch die Versuche, auf dem von *König* angegebenen Wege mit Bromcyan in der üblichen Weise[1]) zu den entsprechenden Nicotinfarbstoffen zu kommen, führten stets zu stark gefärbten, dunkelroten Schmieren mit metallgrünem Schimmer, die aber auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden konnten. Auch die weitere Behandlung dieser Farbstoffschmieren mit alkoholischer Salzsäure führte zu keinem positiven Ergebnis. Bevor ich nun diese Versuche ganz aufgab, versuchte ich noch, durch Addition von Dinitrochlornaphtalin an Nicotin zu Körpern von besseren Eigenschaften zu gelangen. Wegen der schweren Löslichkeit des Dinitrochlornaphtalins war hier ein Arbeiten in ätherischer oder benzolischer Lösung ausgeschlossen. Es wurde deshalb in alkoholischer Lösung am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gearbeitet. Wenn auch die Lösung jetzt wieder dunkel und schmierig wurde, so wurde doch das Auftreten einer krystallisierten roten Verbindung als Nebenprodukt beobachtet, deren Entstehung zunächst

1) J. pr. 69, 105.

nicht ganz klar schien. Aus diesem Grunde beschloß ich, zunächst das Additionsprodukt von Pyridin und Dinitrochlornaphtalin und dessen Umwandlungsprodukte näher zu untersuchen.

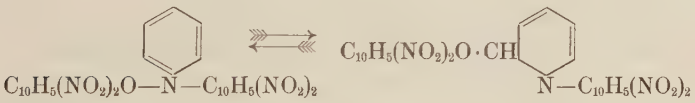
Das 2,4 Dinitrochlornaphtalin reagiert sehr leicht mit Pyridin[1]) unter Bildung des 2,4 Dinitronaphtylpyridiniumchlorids (I). Bei seiner Darstel-

I.



lung erhält man das in carminroten glitzernden Nadeln krystallisierende 2,4 Dinitronaphtyl-1-pyridinium 2,4-dinitronaphtylat (II) als Nebenprodukt.

II. III.



Das Auftreten dieser Verbindung als Nebenprodukt bei der Darstellung des Ammoniumsalzes hat seinen Grund in der leichten Verseifbarkeit des Dinitrochlornaphtalins zum Dinitronaphtol bei Gegenwart von Pyridin (vergl. den experimentellen Teil). Die verhältnismäßig reaktionsfähige Hydroxylgruppe des Dinitronaphtols reagiert sofort mit dem gebildeten Pyridiniumsalz unter Austritt von Salzsäure und Bildung

1) Mit Chinolin fand dagegen selbst bei stundenlangem Erhitzen am Rückflußkühler keine Einwirkung statt.

des roten Körpers[1]). Säuren zerlegen die Verbindung in ihre Komponenten. Ob der Dinitronaphtolrest wie in II am Stickstoff haftet, oder ob sich die obige Verbindung in ein Naphtolderivat der Pseudobase (III) umlagert, läßt sich nicht entscheiden. Die Regeneration des Pyridiniumsalzes unter Abspaltung von Dinitronaphtol durch Säuren muß in beiden Fällen eintreten. Wenn auch die Konstitution III wenig wahrscheinlich ist, so ist sie immerhin doch mit in Betracht zu ziehen. Zumal, wie später in der Reihe des Isochinolins gezeigt werden wird, sich dort die entsprechende Verbindung aus Pseudobase und Dinitronaphtol direkt bildet.

Beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung wird das Dinitronaphtylpyridiniumchlorid zum geringen Teil hydrolytisch gespalten unter Bildung von Körper II. Schnell und völlig tritt die Hydrolyse in dieser Richtung bei Gegenwart von Natriumnitrit und Natriumacetat ein. Die Reaktion verläuft hier also analog der Hydrolyse des Dinitrophenylpyridiniumchlorids[2]) bei Gegenwart dieser Salze. Es werden also wahrscheinlich zunächst die Pyridiniumsalze dieser Säuren gebildet, die dann leicht der Hydrolyse unterliegen.

$$C_{10}H_5(NO_2)_2NC_5H_5NO_2 + H_2O = C_{10}H_5(NO_2)_2OH + HNO_2 + NC_5H_5$$

Das hierbei zunächst gebildete Dinitronaphtol reagiert natürlich unter Bildung von Körper II mit dem noch unveränderten Teil des Salzes.

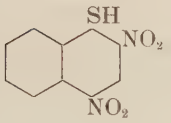
---

1) cf. A. 333, 302.

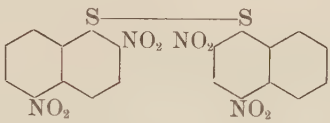
2) A. 333, 301.

In ganz ähnlicher Weise verläuft die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das Dinitronaphtylpyridiniumchlorid, allerdings erhält man hier in alkoholischer und wässriger Lösung verschiedene Produkte. Bei Einwirkung in wässriger Lösung erhält man ein Gemisch von 2,4 Dinitronaphtyl-1-merkaptan (IV), 2,4,2',4' Tetranitrodinaphtyl-1-,1'-disulfid (V) und 2,4,2',4' Tetranitrodinaphtyl-1-1'-sulfid (VI).

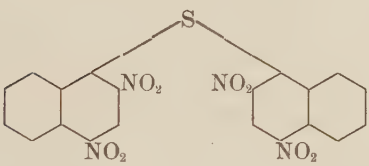
IV.



V.



VI.



Dagegen erhält man in der alkoholischen Lösung nur das Monosulfid VI. Das Auftreten dieser verschiedenen Reaktionsprodukte ist leicht erklärlich. Zunächst wird wie in den analogen Fällen des Dinitrophenylpyridiniumchlorids[1]) und des Dinitrophenylisochinoliniumchlorids[2]) das Sulfhydrat der Ammoniumverbindung gebildet. Dieses zerfällt dann aber momentan in das Dinitronaphtylmerkaptan und

1) J. pr. 85, 211.
2) A. 396, 104.

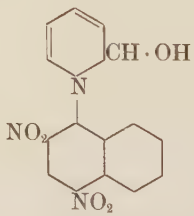
Pyridin. Mit der Bildung des Merkaptans ist auch die des entsprechenden Disulfids gegeben. Das gleichzeitige Auftreten des Monosulfids läßt sich in ungezwungener Weise durch weitere Einwirkung des Merkaptans auf noch unverändertes Pyridiniumsalz erklären.

$$C_{10}H_5(NO_2)_2SH + C_{10}H_5(NO_2)_2NC_5H_5Cl = [C_{10}H_5(NO_2)_2]_2S + HCl + C_5H_5N.$$

Daß bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff in alkoholischer Lösung nur das Monosulfid entsteht, läßt sich auf die Löslichkeit des Merkaptans in Alkohol zurückführen, indem hierdurch eine größere Reaktionsgelegenheit mit dem noch unzersetzten Ammoniumsalz gegeben ist, als in der wässrigen Lösung, wo das Merkaptan als unlöslicher Niederschlag ausfällt.

Alkalien, Soda und Ammoniak erzeugen in der wässrigen Lösung des Dinitronaphtylpyridiniumchlorids tiefblauviolette, gequollene Niederschläge, die beim Ansäuren in einen tiefcarmoïsinroten Körper übergehen, der die Zusammensetzung der freien Ammoniumbase besitzt. Eine solche oder eine Pseudobase (VII)[1]) kann jedoch in dem Produkt nicht vor-

VII.



1) Die viel umstrittene Frage nach der Konstitution der Pseudobase, ob Carbinol- oder Aldehydform, kann bis heute noch nicht als endgültig entschieden gelten. Die beiden Ansichten über die Konstitution der hierher gehörigen Alkali-

liegen, da weder durch wässrige Säuren eine einfache Regeneration des Ammoniumsalzes, noch durch Kochen mit Alkoholen die typischen Alkyläther der Pseudobase erhalten werden konnten. Eine Regeneration des Pyridiniumsalzes aus dem roten Alkaliprodukt gelang nur unter Ausschluß von Wasser mit Eisessig-Chlorwasserstoff, während selbst beim Schütteln der blauvioletten alkalischen Suspension oder des roten Alkaliproduktes direkt mit Dimethylsulfat kein der Pseudobase entsprechender Äther erhalten werden konnte. Bei der Behandlung mit wässriger Salzsäure spaltet die Verbindung Dinitronaphtylamin ab. Die Spaltung geht schon in der Kälte mit großer Leichtigkeit vor sich.

$$C_{10}H_5(NO_2)_2 - NC_5H_5 \cdot OH + H_2O = C_5H_6O_2 + C_{10}H_5(NO_2)_2NH_2.$$

Die Hoffnung, bei dieser unter so günstigen Bedingungen sich so leicht vollziehenden Spaltung auch das zweite Spaltprodukt $C_5H_6O_2$, den fraglichen Aldehydalkohol,

---

produkte werden hauptsächlich durch *Decker* und *Hantzsch* einerseits und *Roser* andererseits vertreten. Zur näheren Orientierung über die hier vorliegenden Verhältnisse seien die folgenden Literaturstellen angeführt.

Decker: J. pr. 45, 161; 47, 28; 47, 222; (Auseinandersetzung mit den Ansichten *Rosers*); 84, 219 und 425. B. 25, 3326; 33, 2273; 35, 2589.

Hantzsch: B. 32, 3109; (Über zeitliche oder abnorme Neutralisationsphänomene).

Roser, A.: 249, 169; 254, 334; (Über das Narcotin) 254, 362; (Cotarninalkoholate) 272, 221; 282, 334.

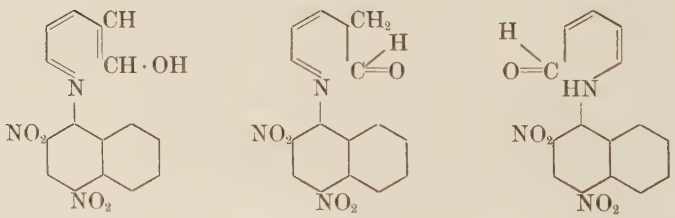
Reissert: B. 38, 3415; *Gadamer:* Ar. 243, 12 und 55; 246, 89 u. 259.

Kaufmann: B. 44, 680.

König: Habilitationsschrift. Beiträge zur Chemie der Pyridinfarbstoffe. Würzburg 1907; ferner J. pr. 83, 408.

den Grundkörper der Pyridinfarbstoffe, isolieren zu können, erfüllte sich leider nicht. Alle in dieser Richtung unter den verschiedensten Bedingungen angestellten Versuche verliefen wie bisher auch in den anderen Reihen vollkommen negativ. Das rote Alkaliprodukt verhält sich also gegen Salzsäure ganz analog dem Alkaliprodukt des Dinitrophenylpyridiniumchlorids, unterscheidet sich aber durch seine leichte Veränderlichkeit und sein sonstiges Verhalten wesentlich von dem letzteren (vergl. experimentellen Teil). Dementsprechend kommen also für die Konstitution meines Alkaliproduktes die drei Formelbilder VIII, a, b, und c in Betracht, die den von *Zincke* für das Alkaliprodukt des Dinitrophenylpyridiniumchlorids aufgestellten Formeln[1]) analog sind. Eine sichere Entscheidung

VIII.



a. b. c.

für eine der drei Formeln war jedoch nicht möglich, da die Verbindung in verschiedenen Richtungen, die bald für die eine, bald für die andere Formel sprachen, reagierte. Sicher ist nur nach dem oben Gesagten, daß der Pyridinring gesprengt ist. Durch Behandeln mit Aceton geht das rote Alkaliprodukt schon in der

1) A. 330, 365.

Kälte in eine isomere gelbe Verbindung über, die durch ihr Verhalten gegen Salzsäure ebenfalls als eine Verbindung mit gesprengtem Pyridinring angesehen werden muß. Es wäre dieses meines Wissens nach der erste Fall, wo zwei indifferente, d. h. im Sinne der wahren Pseudobase nicht reaktionsfähige Formen (Ätherbildung) eines derartigen Alkaliproduktes isoliert wären. Ganz sonderbar verhält sich das rote Alkaliprodukt auch, wenn man es mit Alkoholen in Berührung bringt. So erhielt ich beim Suspendieren in kaltem Methylalkohol eine amorphe olivgrüne Verbindung, die denselben Stickstoffgehalt besaß, wie das rote Alkaliprodukt und auch sonst ähnliches Verhalten zeigte. Bei längerer Einwirkung des Alkohols schlug dann die Farbe in braungelb um. Diese Verbindung scheint dann wieder mit der durch Behandlung mit Aceton aus dem roten Alkaliprodukt erhaltenen identisch zu sein. Jedoch hatten alle diese so umgewandelten Produkte sehr schlechte und wenig charakteristische Eigenschaften, sodaß ich hier leider trotz vieler vergeblicher Bemühungen zu keinem klaren Bild über die Konstitution dieser verschiedenen Verbindungen gekommen bin. Trotzdem sind sie für die Charakterisierung der Beständigkeit des roten Alkaliproduktes der Dinitronaphtylpyridiniumreihe sehr interessant. Läßt sich doch im Gegensatz hierzu das rote Alkaliprodukt des Dinitrophenylpyridiniumchlorids unzersetzt aus Aceton umkrystallisieren, und erst bei andauerndem Kochen mit Alkohol geht es in den Äthyläther des Dinitrophenols über[1]).

Was die tiefblauen, gequollenen Niederschläge in der mit Alkali versetzten Lösung des Dinitronaph-

1) A. 333, 305.

tylpyridiniumchlorids angeht, so entzogen sich diese auch infolge ihrer Unbeständigkeit der näheren Untersuchung. Sie als Alkalisalze der Form VIIIa aufzufassen, ist, nachdem bei allen Isolierungsversuchen alkalifreie Verbindungen erhalten wurden, etwas gewagt.

Der Umstand, daß stets beim Ansäuern der den blauvioletten Niederschlag enthaltenden Lösung eine geringe Menge Ammoniumsalz regeneriert wird, deutet auf die Anwesenheit einer Spur Pseudobase oder echter Ammoniumbase hin. Diese Beobachtung spricht also sehr für die Ansicht *Gadamers*[1]), „daß es sich bei den ψ-Ammoniumbasen um eine eigenartige Tautomerie handelt, die drei Isomere ermöglicht, daß aber bisweilen ein Isomeres wegen zu geringer Beständigkeit keine Derivate liefert. Die Triphenylmethanfarbstoffe bilden eine besondere Gruppe von ψ-Basen, bei denen aus strukturellen Gründen die Aldehyd- (resp. Keton-) form ausgeschlossen ist.“ Tatsächlich konnte man auch bis vor kurzem von den hierher gehörigen Alkaliprodukten stets nur eine Form Aldehyd- oder Pseudobase (Carbinolbase nach *Decker*[2]) fassen. Erst Zincke und *Weißpfennig* haben in der Reihe des Dinitrophenylisochinoliniumchlorids neben der reaktionsfähigen Pseudobase eine zweite indifferente Form des Alkaliproduktes isolieren können. Allerdings kann diese, wie *Zincke* gezeigt hat, hier nicht als einfache Aldehydbase aufgefaßt werden[3]). In neuester Zeit ist es aber *Gerngroß*[4]) tatsächlich gelungen, die

1) Ar. 243, 72.
2) B. 25, 3327.
3) A. 396, 107.
4) B. 46, 1916.

offene und geschlossene Form einer auch in das Gebiet der Pseudoammoniumbasen gehörigen Verbindung nebeneinander zu isolieren. Er hat gezeigt, daß das 1,3 Dibenzoylbenzimidazolol (IX) durch seinen überaus leichten Übergang in die offene isomere Verbindung (IXa) charakterisiert ist.

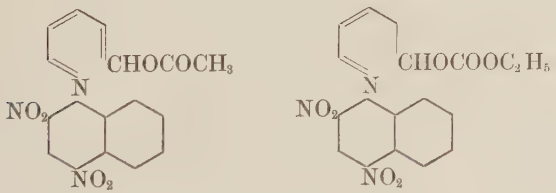
IX.

a. b.

Von meinem Alkaliprodukt konnte wie auch in der Reihe des Dinitrophenylpyridiniumchlorids neben der offenen keine der Pseudobase entsprechende Form isoliert werden.

Während sich das Alkaliprodukt des Dinitrophenylpyridiniumchlorids aus Essigsäureanhydrid umkrystallisieren läßt, wirkt Essigsäureanhydrid in der von mir untersuchten Reihe auf das rote Alkaliprodukt glatt unter Bildung einer gelben Acetylverbindung ein (X).

X. XI.



Das Verhalten der Verbindung entspricht vollkommen dem Charakter ihrer Komponenten, dem Acetyl- und

Aldehydbasenrest. Sofort bestand wieder die berechtigte Hoffnung, den nunmehr einseitig schon festgelegten Aldehydalkohol aus dieser Verbindung durch Spaltung mit Salzsäure vielleicht in Form seiner Acetylverbindung zu fassen. Allein das Resultat der Untersuchungen in dieser Richtung war wieder negativ, indem nämlich unter dem Einfluß der Salzsäure höchstwahrscheinlich auch die Acetylgruppe abgesprengt wird. Auch eine Benzoylverbindung des roten Alkaliproduktes wurde dargestellt. Zwar nicht in der analogen Weise mit Benzoësäureanhydrid, sondern durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die zuvor mit Alkali versetzte Lösung des Dinitronaphtylpyridiniumchlorids. Hier konnte auch einwandsfrei die Abspaltung der Benzoylgruppe unter dem Einfluß von Salzsäure nachgewiesen werden. Auf dieselbe Weise gelang auch die Darstellung einer Carbaethoxyverbindung (XI) durch die Einwirkung von chlorkohlensaurem Äthyl. Zum Vergleich wurde letztere auch in der Reihe des Dinitrophenylpyridiniumchlorids dargestellt.

Die Einwirkung von Phenylhydrazin entspricht vollkommen der von Phenylhydrazin auf das Dinitrophenylpyridiniumsalz[1]).

$$C_{10}H_5(NO_2)_2NC_5H_5Cl + N_2H_3C_6H_5 = C_{10}H_5(NO_2)_2NC_5H_5 \cdot N_2H_2C_6H_5 + HCl$$

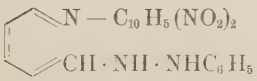
Von einem einfachen Austausch von Chlor gegen den Phenylhydrazinrest ohne Änderung der Bindungsverhältnisse kann auch hier, wie *Zincke*[2]) schon in anderen Reihen gezeigt hat, keine Rede sein. Auch

1) A. 333, 326.

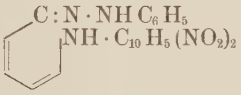
2) A. 330, 372; 333, 326; 396, 110.

hier muß ähnlich wie beim Alkaliprodukt Aufspaltung des Pyridinringes angenommen werden. Hierfür sprechen die Tatsachen, daß das Hydrazid auch durch direkte Einwirkung von Phenylhydrazin auf das rote Alkaliprodukt in der Kälte entsteht, daß es ferner unter dem Einfluß von Salzsäure nicht wieder in das Ammoniumsalz zurückgeht, sondern Dinitronaphtylamin abspaltet. Was den Reaktionsverlauf angeht, so nimmt *Zincke* in der Reihe des Dinitrophenylpyridiniumchlorids[1]) an, daß zunächst Spaltung des Pyridinringes stattfindet, wodurch die Möglichkeit zur Bildung der beiden isomeren Verbindungen XIIa und b gegeben ist, je nachdem die Spaltung an der einfachen oder doppelten Bindung stattgefunden hat.

XII.



a.



b.

Es ist aber auch nicht ausgeschlossen, daß durch die basischen Eigenschaften des Phenylhydrazins zunächst die Aldehydform der Pseudobase entsteht, die dann aber momentan mit dem Phenylhydrazin unter Bildung des schwarzen Hydrazids reagiert. Einen ähnlichen Reaktionsverlauf nimmt *Zincke* in der Reihe des Dinitrophenylisochinoliniumchlorids[2]) tatsächlich an.

Analog den Hydraziden der anderen Reihen spaltet auch das Dinitronaphtylpyridiniumphenyl-

1) A. 330, 371.

2) A. 396, 110.

hydrazid unter dem Einfluß von Salzsäure Dinitronaphtylamin ab, unter gleichzeitiger Bildung von Anilinopyridiniumchlorid (XIII).

$$(NO_2)_2C_{10}H_5NC_5H_5 \cdot N_2H_2C_6H_5 + HCl = C_{11}H_{11}N_2Cl + C_{10}H_5(NO_2)_2NH_2.$$

XIII.

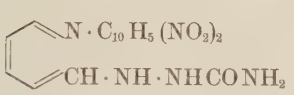
Cl — N — NH C_6H_5

Allerdings verläuft die Reaktion hier durchaus nicht glatt. Die Ausbeute an Anilinopyridiniumsalz ist noch viel geringer als die bei der Spaltung des Dinitrophenylpyridiniumphenylhydrazids von *Weißpfennig*[1]) erhaltene. Die in der oben angeführten Richtung verlaufende Reaktion scheint also nur in ganz untergeordnetem Maße stattzufinden. Den ganzen Erfahrungen nach kann ich mich nur der Ansicht *Weißpfennigs* anschließen, daß neben Dinitranilin auch noch Phenylhydrazin abgespalten wird. Im vorliegenden Falle des Dinitronaphtylpyridiniumphenylhydrazids glaube ich sogar, daß die Abspaltung von Phenylhydrazin als eine zweite Hauptreaktion neben der Abspaltung von Dinitronaphtylamin zu betrachten ist. Diese Reaktionsfolge muß erklärlicher Weise wieder zu dem empfindlichen Aldehydalkohol führen. Die bei allen diesen Versuchen in reichlicher Menge auftretenden teerigen Schmieren deuten auch mit einiger Sicherheit auf seine Gegenwart hin. Das Tolylhydrazid und das Methylphenylhydrazid wurden, da diese Verbindungen im vorliegenden Fall kein weiteres Interesse haben, nicht näher untersucht.

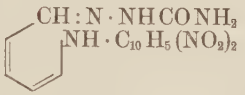
1) Dissert. *Weißpfennig,* Marburg 1911. S. 57.

Vielmehr versuchte ich ein anderes Hydrazinderivat, nämlich das Semikarbazid, mit dem Salz und dem Alkaliprodukt in Reaktion zu bringen. Die erwarteten normalen, den Hydraziden entsprechenden Verbindungen XIV a und b konnten nicht erhalten werden.

XIV.



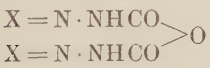
a.



b.

Die aus dem Ammoniumsalz in alkoholisch-alkalischer Lösung mit Semikarbazidchlorhydrat erhaltene braunschwarze Verbindung unterschied sich deutlich von der aus dem roten Alkaliprodukt und Semikarbazidchlorhydrat in alkoholischer Suspension beim Kochen erhaltenen schwarzen Verbindung durch ihren Stickstoffgehalt. Die Analysenzahlen der aus dem Dinitronaphtylpyridiniumchlorid erhaltenen Verbindung stimmten auf einen Körper von der Konstitution XV.

XV.



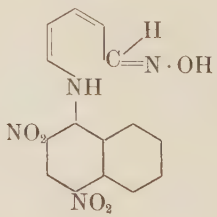
XVI.

Hierin bedeutet X den Rest der Dinitronaphtylpyridiniumverbindung. Die Möglichkeit, daß in der alkalischen Lösung die Aminogruppe des Semikarbazids zu Hydroxyl verseift wird, besteht schon. Ob dann aber weiter auch die entstandene Säure in das Anhydrid XV übergeht, ist nicht ohne weiteres klar. Aus dem sonstigen Verhalten der Verbindung ließ sich leider auch kein sicherer Schluß auf ihre Konstitution ziehen.

Die durch direkte Einwirkung von Semikarbazidchlorhydrat auf das rote Alkaliprodukt erhaltene schwarze, salzsäurefreie Verbindung stimmte auf die Formel XVI. Die Entstehung einer solchen Verbindung durch Ammoniakabspaltung aus der normalen Semikarbazidverbindung ist unter den herrschenden Reaktionsbedingungen nicht ausgeschlossen. Ob den beiden Verbindungen tatsächlich die obigen beiden Formelbilder zukommen, konnte leider durch keine charakteristischen Versuche gestützt werden, sie sind vorläufig also nur auf Grund der Analyse angenommen. Unter dem Einfluß von Salzsäure spalten beide Verbindungen, wenn auch schwerer als die Hydrazide, Dinitronaphtylamin ab. Jedoch führte die Spaltung, abgesehen von Dinitronaphtylamin, zu keinem erwähnungswerten Ergebnis (näheres siehe: Experimenteller Teil).

Durch die Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf die alkoholisch-alkalische Lösung des Dinitronaphtylpyridiniumchlorids erhielt ich ein gut charakterisiertes Oxim in Form braunroter, metallgrün schimmernder Schüppchen. Die Verbindung enthält noch den Dinitronaphtylrest. Sie ist also einfach durch Einwirkung der Aldehydbase auf das freie Hydroxylamin entstanden und wird durch Formel XVII wiedergegeben.

XVII.



Mit Salzsäure erwärmt spaltet die Verbindung Dinitronaphtylamin ab. Aber auch hier verliefen sämtliche Versuche, den als Oxim einseitig festgelegten fraglichen Aldehydalkohol zu isolieren oder zu fixieren, durchaus negativ. Die Fähigkeit der vom Dinitronaphtylamin befreiten wässrigen Lösung, ammoniakalische Silberlösung zu reduzieren, deutet höchstwahrscheinlich auf eine Absprengung des Hydroxylaminrestes unter dem Einfluß von Salzsäure hin. Dieses Reduktionsvermögen der Lösung allein durch die reduzierenden Eigenschaften des fraglichen Aldehydalkohols zu erklären, scheint mir etwas zu gewagt. Versuche, das von *Zincke* und *Würker*[1]) auf anderem Wege dargestellte Oxim:

$$OH \cdot N = CH - CH = CH - CH = CH - CH = CH \cdot N\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

durch Einwirkung von Methylanilin auf das von mir dargestellte Oxim zu erhalten, verliefen negativ. Bei allen diesen Versuchen konnte stets nur eine Abspaltung von Dinitronaphtylamin beobachtet werden.

Die Einwirkung von Natriummethylat auf die methylalkoholische Lösung des Pyridiniumsalzes führte in glatter Reaktion zu dem Methyläther des Dinitronaphtols. Eine Reaktion, die in der leichten Dissoziation des Dinitronaphtylpyridiniumchlorids in Dinitrochlornaphtalin und Pyridin ihren Grund hat. Die Reaktion zerfällt also nach folgendem Schema in 2 Stufen:

$$C_5H_5NC_{10}H_5(NO_2)_2Cl \rightleftarrows C_5H_5N + C_{10}H_5(NO_2)_2Cl$$
$$C_{10}H_5(NO_2)_2Cl + NaOCH_3 = NaCl + C_{10}H_5(NO_2)_2OCH_3$$

1) A. 338, 130.

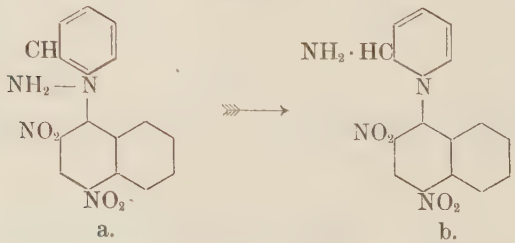
Eigentümlich ist der Unterschied bei Verwendung von Natriumäthylat unter denselben Bedingungen. Hier tritt stets nur eine sehr geringe Menge des Äthyläthers des Dinitronaphtols als Nebenprodukt auf, während als Hauptprodukte je nach der Dauer der Einwirkung des Äthylats das rote Alkaliprodukt oder ein braunroter Körper, dessen Konstitution sich leider nicht sicher ermitteln ließ, auftreten. Der prinzipielle Unterschied dieser beiden Reaktionen scheint in den Dissoziationsverhältnissen und der Reaktionsweise des Natriumäthylats zu liegen.

Sehr merkwürdig verläuft auch die Einwirkung von Ammoniak auf die alkoholische Lösung des Dinitronaphtylpyridiniumchlorids. Summarisch betrachtet, findet ein Austausch von Chlor gegen die Aminogruppe nach folgender Gleichung statt.

$$C_{10}H_5(NO_2)_2C_5H_5NCl + NH_3 = HCl + C_{10}H_5(NO_2)_2C_5H_5N \cdot NH_2.$$

Von einem einfachen Austausch von Chlor gegen die Aminogruppe und eventuell nachfolgender Verschiebung der Verbindung in die Pseudoform, Verbindungen wie sie durch die Formeln XVIII a und b wiedergegeben werden, kann hier jedoch keine Rede sein.

XVIII.

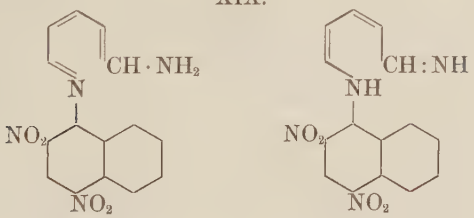


a. b.

Diese Verbindungen müßten sich genau wie die von

Decker[1]) kürzlich in der Acridiniumreihe dargestellten durch intramolekulare Umlagerung aus hypothetischen Ammoniumamiden (XVIII a) entstandenen Verbindungen und wie die von *Nölting* und *Saß*[2]) einerseits und *Villiger* und *Kopetschni*[3]) andererseits beobachteten „Carbinolaminbasen" der Triphenylmethanfarbstoffe verhalten. Sie müßten also mit verdünnten Säuren leicht das Pyridiniumsalz zurückbilden und beim Kochen mit Alkoholen die entsprechenden Äther der Carbinolbase liefern. Dieses ist aber bei dem so erhaltenen Ammoniakprodukt nicht der Fall. Es hat also auch genau wie bei der Einwirkung von Alkali Ringsprengung stattgefunden, was auch aus dem übrigen Verhalten der Verbindung, Abspaltung von Dinitronaphtylamin unter dem Einfluß von Salzsäure, hervorgeht. Dementsprechend kommt der Verbindung am wahrscheinlichsten Formel XIX a zu.

XIX.



a. b.

Analoge Verbindungen liegen in den von *Zincke* und *Würker*[4]) dargestellten salzsauren Salzen der Ein-

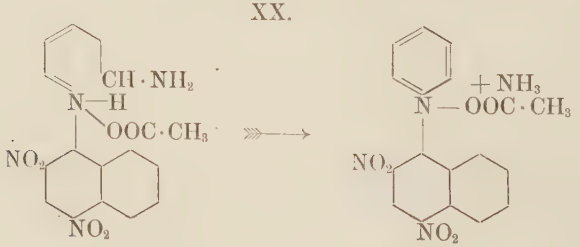
1) B. 46, 969.
2) Ch. Z. 1912. 1421 Nr. 146; B. 46, 952.
3) B. 45, 952.
4) A. 341, 366.

wirkungsprodukte aliphatischer Amine auf das Dinitrophenylpyridiniumchlorid vor. Die außerdem noch für das Ammoniakprodukt in Betracht kommende, der Aldehydaminbase entsprechende Konstitution XIXb halte ich für sehr unwahrscheinlich. Die Ammoniakverbindung zeigt nun eine ganze Reihe eigenartiger Reaktionen.

Zunächst kann sie in zwei verschiedenen, von den Versuchsbedingungen abhängigen Richtungen Spaltung erleiden. Einmal verläuft diese unter Bildung eines Dinitronaphtolderivates, nämlich unter dem Einfluß organischer Säuren, wie Essigsäure und Benzoësäure, andererseits wird aus ihr durch Mineralsäuren Dinitronaphtylamin abgespalten.

Zur Erklärung der Spaltung unter dem Einfluß organischer Säuren kann man annehmen, daß zunächst Salzbildung mit dem Ammoniakprodukt stattfindet. Der weitere Verlauf der Reaktion spricht nun dafür, daß diese bei Verwendung von organischen Säuren am Stickstoffatom des Pyridinkernes eintritt. Bei der Einwirkung von Essigsäure erhält man also zunächst ein zwar nicht faßbares Zwischenprodukt. XXa.

XX.

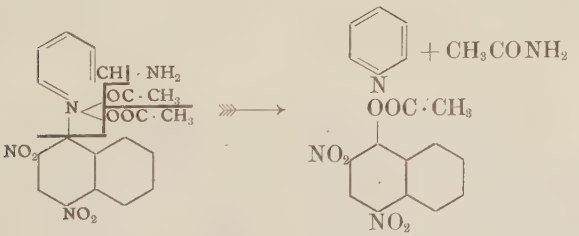


a. b.

Dieses kann nun unter Ammoniakabspaltung und gleichzeitigem Ringschluß in das normale Dinitro-

naptylpyridiniumacetat XXb übergehen, das dann aber sofort der Hydrolyse unter Bildung von Körper II unterliegt. Die Erscheinungen beim Reaktionsverlauf sprechen durchaus für eine derartige Annahme. Beim Erwärmen der mit einigen Tropfen Eisessig versetzten alkoholischen Suspension des Ammoniakproduktes erfolgt nämlich zunächst Lösung, was auf Salzbildung zurückzuführen ist. Hiernach beginnt erst die Abscheidung der kleinen, roten, glitzernden Nädelchen des Naphtolderivates des Pyridiniumsalzes. Dagegen verlief ein Versuch, durch längeres Kochen des Ammoniakproduktes mit einer alkoholischen Lösung von Dinitronaphtol zu demselben Körper zu gelangen, durchaus negativ. Der Ringschluß scheint also nur durch die angenommene Ammoniakabspaltung möglich zu sein. Durch Aufkochen des Ammoniakproduktes mit Essigsäureanhydrid erhält man nicht die erwartete Acetylverbindung des Ammoniakproduktes, sondern die Acetylverbindung des Dinitronaphtols. Eine Reaktion, die unter obiger Voraussetzung durch das Schema XXI ihre Erklärung findet.

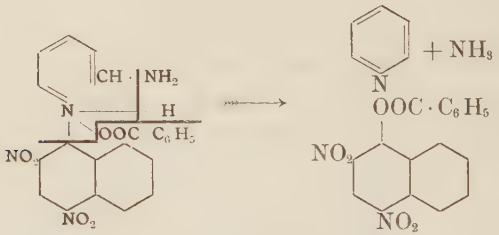
XXI.



Neben der Acetylverbindung des Dinitronaphtols konnte noch das abgespaltene Pyridin nachgewiesen werden, aber nicht das nach dieser Auffassung entstehende

Acetamid. Im Gegensatz hierzu ließen sich bei der folgenden Reaktion tatsächlich sämtliche drei Spaltprodukte einwandfrei nachweisen. Es ist dies die zunächst äußerst merkwürdig erscheinende Einwirkung von Benzoësäure auf das Ammoniakprodukt, die in glatter Reaktion zu der Benzoylverbindung des Dinitronaphtols führt. Letztere, Pyridin und Ammoniak, Verbindungen, die entsprechend dem Schema XXII bei dieser Reaktion als Spaltprodukte auftreten, ließen sich hier tatsächlich einwandfrei nachweisen.

XXII.



Die Tatsache, daß die Reaktion hier zu einem anderen Ergebnis als bei der Einwirkung von Essigsäure führt, scheint durch den Benzolkern der Benzoësäure bedingt zu sein.

Im Gegensatz zu den organischen Säuren bildet das Ammoniakprodukt mit den stärkeren Mineralsäuren in der Kälte wohl charakterisierte Salze, von denen das salzsaure und salpetersaure näher untersucht wurden. Bei diesen muß man ohne Zweifel entsprechend den von *Zincke* und *Würker*[1]) in der Reihe des Dinitro-

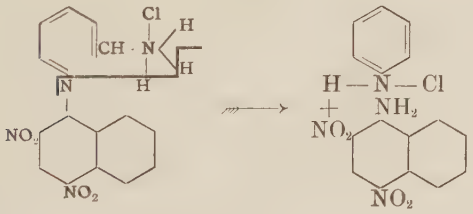
1) A. 341, 366.

phenylpyridiniumchlorids durch die Einwirkung aliphatischer Amine dargestellten Verbindungen Salzbildung an der Aminogruppe annehmen.

$$C_{10}H_6(NO_2)_2 \cdot N{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}\overset{H}{\underset{X}{NH_2}} \cdot (X = Cl \text{ od. } NO_3).$$

Beim Erwärmen der sauren Lösungen dieser Salze erfolgt Abspaltung von Dinitronaphtylamin. Die Reaktion verläuft hier ganz analog der Spaltung der Hydrazide unter dem Einfluß von Salzsäure. Auch hier tritt den dort erörterten Verhältnissen entsprechend gleichzeitig Abspaltung von Ammoniak ein, die wieder zu den teerigen Schmieren des fraglichen Aldehydalkohols führt. Der Verlauf der Spaltung nach dem Schema XXIII findet also nur in untergeordneter Weise statt.

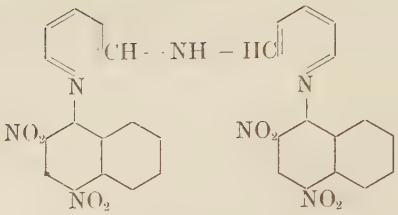
XXIII.



Auch wurden stets Spuren von Pyridiniumsalz zurückgebildet.

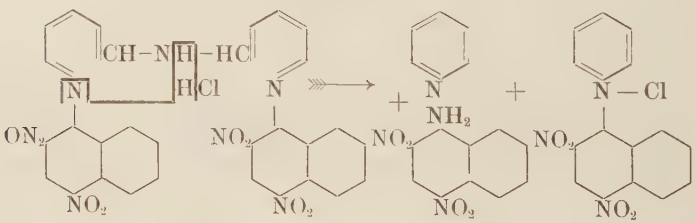
Unter gewissen Bedingungen treten zwei Moleküle Ammoniakprodukt unter Ammoniakabspaltung (1 Mol. NH_3) zu der Verbindung XXIV zusammen.

XXIV.



Salze dieser Verbindung konnten nicht gefaßt werden. Bei der Einwirkung von Säuren wird Dinitronaphtylamin abgespalten. Die Reaktion verläuft in der gleichen Weise, wie bei dem ursprünglichen Ammoniakprodukt. Salzsaures Pyridin, Ammoniumchlorid und Dinitronaphtylamin waren die faßbaren Spaltprodukte. Die Hauptreaktion führt wieder zu der Aldehydschmiere. Die eigentlich erwartete Spaltung nach dem Schema XXV findet nicht statt.

XXXV.

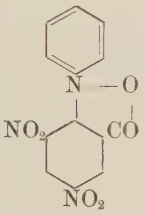


Auch die Einwirkung der substituierten Ammoniake, Methylamin und Dimethylamin auf das Dinitronaphtylpyridiniumchlorid führte zu gut charakterisierten Verbindungen, von denen ebenfalls die salzsauren Salze isoliert wurden.

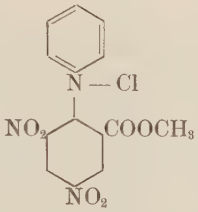
Im Anschluß an diese Versuche habe ich noch kurz die Einwirkung von Pyridin auf 3, 5, 6-Dinitro-

chlorbenzoësäuremethylester untersucht. Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei der Addition der freien Säure, die, wie *Zincke*[1]) gezeigt hat, zunächst zwar addiert, dann aber unter gleichzeitiger Abspaltung von Salzsäure in das Betain XXVI übergeht, erhielt ich hier der Erwartung entsprechend das normale Pyridiniumsalz. XXVII.

XXVI.



XXVII.



Letzteres reagiert mit aromatischen primären Aminen in der normalen Weise unter Abspaltung von Dinitroamidobenzoësäuremethylester glatt unter Bildung von Pyridinfarbstoffen. Hierdurch unterscheidet es sich deutlich von dem Betainkörper, der beim Erhitzen mit primären Arylaminen unter Abspaltung von Pyridin in Dinitroarylamidobenzoësäure übergeht[2]). Als Nebenprodukt erhält man bei der Darstellung dieses Ammoniumsalzes die dem Körper II entsprechende Verbindung XXVIII.

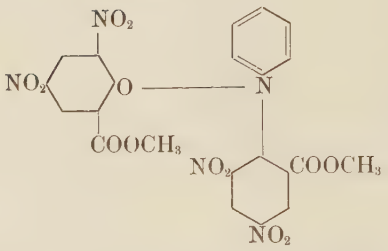
Auch hier kann natürlich die Umlagerung in die Pseudostellung stattfinden.

---

1) J. pr. 82, 17.

2) J. pr. 82, 22.

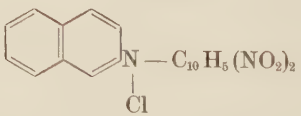
XXVIII.



Durch Säuren wird sie in ihre Komponenten Pyridiniumsalz und Dinitrosalicylsäuremethylester zerlegt. Weiter wurden die Verhältnisse in dieser Reihe nicht untersucht.

Das Hauptinteresse galt jetzt dem Verhalten des Isochinolins gegen Dinitrochlornaphtalin. Im Gegensatz zum Chinolin, das unter keinen Umständen zur Reaktion gebracht werden konnte, addierte das Isochinolin ohne jede Schwierigkeit Dinitrochlornaphtalin unter Bildung des 2,4-Dinitronaphtyl-1-isochinoliniumchlorids (XXIX), eines wohl charakterisierten Ammoniumsalzes.

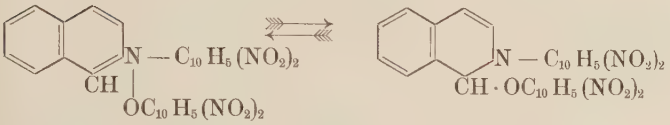
XXIX.



Die Addition erfolgt bedeutend leichter als die des Dinitrochlorbenzols. Durch die Möglichkeit des Überganges des Dinitrochlornaphtalins in das Dinitronaphtol entsteht auch hier bei der Darstellung des Ammonium-

salzes das dem Körper II der Pyridinreihe entsprechende Dinitronaphtylisochinoliniumdinitronaphtylat. Für dessen Konstitution

XXX.



a. b.

die Formeln XXXa und b in Betracht kommen. Letztere wird in diesem Falle durch die direkte Bildung der Verbindung aus der Pseudobase resp. ihren Äthern und Dinitronaphtol unterstützt. Jedoch führt auch hier eine einfache Umlagerung wie bei der Regeneration des Ammoniumsalzes aus der Pseudobase resp. ihren Äthern durch Säuren zu der Formel XXXa. Wie schon in der Pyridinreihe erwähnt wurde, läßt sich eine Entscheidung zwischen den beiden Formeln nicht ohne weiteres treffen.

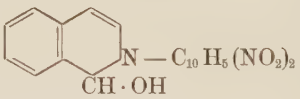
Die Hydrolyse des Dinitronaphtylisochinoliniumchlorids verläuft analog den in der Pyridiniumreihe gemachten Beobachtungen mit dem Unterschied, daß ein Zusatz von Natriumacetat hier unter gewissen Bedingungen wie schwaches Alkali wirkt und direkt zur Pseudobase resp. ihren Äthern führt.

Ganz ähnlich steht es auch mit der Einwirkung von Schwefelwasserstoff. Der einzige Unterschied besteht hier darin, daß bei der Einwirkung in wässriger Lösung die Bildung des Tetranitrodi-

naphtylsulfids (VI) nur in sehr geringer Menge stattfindet.

Die Hauptverschiedenheit von der Pyridiniumreihe liegt auch in diesem Falle, wie schon bei dem Dinitrophenylisochinoliniumchlorid[1]) gefunden wurde, in der Natur des Alkaliproduktes. Alkalien, Soda und Ammoniak fällen in der wässrigen Lösung des Dinitronaphtylisochinoliniumchlorids braunviolette, etwas gequollene Niederschläge, die am reinsten bei Verwendung von Soda ausfallen. In diesen Fällungen liegt eine wirkliche Pseudobase, also die Carbinolform der Base vor. (XXXI.)

XXXI.

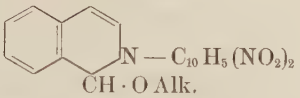


Denn die Verbindung bildet mit verdünnten Säuren, selbst mit verdünnter Essigsäure, momentan und leicht das Isochinoliniumsalz zurück. Dieses entspricht also ganz den von *Zincke* und *Weißpfennig*[2]) in der Reihe des Dinitrophenylisochinoliniumchlorids gemachten Beobachtungen. Dagegen konnte eine zweite indifferente Form der Pseudobase[3]), wie sie in der Dinitrophenylreihe durch Behandeln der Pseudobase mit Aceton, Essigsäureanhydrid oder Wasser erhalten wurde, hier nicht isoliert werden. Als Carbinolbase kennzeichnet sich die Verbindung XXXI weiter durch ihren leichten

1) A. 396, 105.
2) A. 396, 117.
3) A. 396, 117.

Übergang in die entsprechenden Alkyläther. Diese entstehen aus der Pseudobase durch Aufkochen mit den betreffenden Alkoholen; in ihnen ist das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe durch Alkyl ersetzt, wie die ihnen zukommende Formel XXXII zeigt.

XXXII.



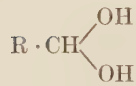
Alk. = Methyl resp. Äthyl resp. Isobutyl.

Durch Erhitzen mit verschiedenen Alkoholen sind sie ineinander umwandelbar; eine typische Reaktion der Pseudobasenäther. Die verschiedenen Äther unterscheiden sich scharf durch ihre Farbe und ihren Schmelzpunkt; mit verdünnten Säuren bilden sie das Isochinoliniumsalz zurück. Die Einwirkung von konzentriertem Ammoniak auf die verschiedenen alkoholischen Lösungen des Dinitronaphtylisochinoliniumchlorids führt ebenfalls in guter Ausbeute zu den entsprechenden Äthern der Pseudobase.

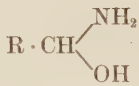
Was den Reaktionsmechanismus bei der Bildung dieser Äther aus Pseudobase und dem betreffenden Alkohol angeht, so ist dieses ein viel umstrittener Punkt in dem Kapitel der Pseudobasen. Gilt es doch die Frage zu entscheiden, reagiert in diesem Falle die Aldehyd- oder Carbinolform der Pseudobase. Nach seinen Erfahrungen über die Alkoholatbildung beim Cotarnin hält *Roser* [1]) die Aldehydform für die reaktions-

1) A. 254, 362. Vergl. auch *Freunds* Beobachtungen am Hydrastinin. B. 22, 2337.

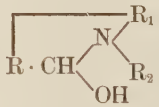
fähige. Solidarisch mit ihm weist *Gadamer*[1]) auf die Analogie der Pseudobasenäther mit den Alkoholaten der Aldehyde, speziell des Chlorals hin. So hat z. B. *Gadamer* das Chloralamylat durch einfache Massenwirkung von Äthylalkohol in das Chloraläthylat überführen können. Eine Beobachtung, die durchaus dem Übergang eines Pseudobasenäthers in den anderen durch Umkrystallisieren aus dem betreffenden Alkohol entspricht. Ihnen gegenüber verteidigt *Decker*[2]) die Reaktionsfähigkeit der geschlossenen Form. Er betrachtet einfach diese Cyklaminbasen als in sich geschlossene Aldehydammoniake[3]). Hiernach ist die Reaktionsfähigkeit der Hydroxylgruppe ohne weiteres verständlich.



Aldehyd in Orthoform.



Aldehydammoniak.



Carbinolbase eines cyklischen Ammoniumsalzes.

Vor kurzer Zeit glaubt nun *Gerngroß*[4]) in seiner Arbeit über die Aufspaltung des Benzimidazolringes durch Benzoylchlorid und Alkali den experimentellen Nachweis geführt zu haben, daß nur der geschlossenen,

---

1) Ar. 243, 73. Vergl. auch *F. Kuntze* Ar. 245. 261. Über Chloralalkoholate und ihre Beziehungen zur Konstitution der Pseudobasen.

2) B. 33, 1715.

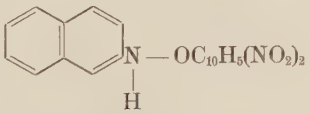
3) J. pr. 84, 244. *Decker:* Über die Ursache der aldehydischen Funktion der Carbinolbasen.

4) B. 46, 1916.

also der Carbinolform einer Pseudobase, Reaktionsfähigkeit in dem oben erörterten Sinne zukommt. Im Einklang hiermit stehen die Beobachtungen *Zinckes* und seiner Schüler, daß es noch nie gelungen ist, da, wo man wegen der schweren Regenerierarbeit des Ammoniumsalzes aus dem Alkaliprodukt gezwungen war, Ringsprengung anzunehmen, Alkyläther dieser Pseudobasen herzustellen. So habe auch ich, wie schon erwähnt, bei meinen Untersuchungen in der Reihe des Dinitronaphtylpyridiniumchlorids, keine Äther der Pseudobase erhalten können. Man hat also bei den Pseudobasen von vornherein stets scharf zwischen der Alkyläther bildenden Carbinolform und der keine Alkyläther liefernden Aldehydform zu unterscheiden. Beide Formen bei derselben Pseudobase nebeneinander zu isolieren, ist bis jetzt bloß *Gerngroß*[1]) bei dem 1,3 Dibenzoylbenzimidazolol (IX) gelungen.

Mit Essigsäureanhydrid erwärmt, gehen die Pseudobase, als auch sonderbarer Weise ihre Äther glatt in das gelbe Isochinolinsalz des Dinitronaphtols über.

XXXIII.

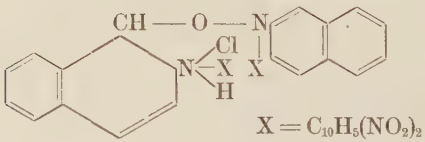


Für die Pseudobase bedeutet diese Reaktion eine einfache Umlagerung. Die Frage, wie sie dagegen einwandfrei für die Äther derselben zu erklären ist, bleibt dagegen offen.

1) B. 46, 1916.

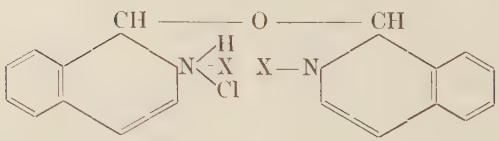
Beim Lösen der Pseudobase in verdünnten Säuren wurde stets ein geringer roter Rückstand beobachtet. Dieselbe Erscheinung hatten *Zincke* und *Weißpfennig*[1]) unter Umständen auch in der Reihe des Dinitrophenylisochinoliniumchlorids. Sie hielten diesen Körper hier für die zweite in Säuren nur schwerlösliche Form der Pseudobase. Im vorliegenden Falle konnte dies nicht möglich sein, da nur eine Form der Pseudobase beobachtet wurde. Die eingehende Untersuchung der mit verdünnter Salzsäure erhaltenen Verbindung schaffte hier Klarheit. Nach ihrem Verhalten und der Analyse nach kommen für die Verbindung die Formelbilder XXXIVa und b in Betracht.

XXXIVa.



$X = C_{10}H_5(NO_2)_2$

XXXIVb.



Hiernach besteht die rote Verbindung aus einem Molekül Pseudobase und einem Molekül Ammoniumsalz. In der Tat ist es auch gelungen, den Körper durch Einwirkung der beiden Komponenten auf einander zu erhalten. Nimmt man nach erfolgter Addition der

1) A. 396, 117.

beiden Komponenten eine weitere Umlagerung des zweiten Isochinolinringes in die Pseudostellung an, so gelangt man zum Formelbild XXXIVb. Dieses läßt uns den roten Körper als ein Salz der Anhydrobase erscheinen. Die Anhydrobase in gut charakterisierter Form aus diesen Salzen zu gewinnen, ist leider nicht geglückt. Unter dem Einfluß von Alkali zerfällt die Verbindung stets in zwei Moleküle normaler Pseudobase. Durch konzentrierte Säuren geht sie in zwei Moleküle Ammoniumsalz über. Welche von beiden Formeln der Verbindung tatsächlich zukommt, ließ sich experimentell nicht entscheiden. Versuche, auch die entsprechende salpetersaure Verbindung zu fassen, zeigten die Unbeständigkeit der letzteren.

Äußerst merkwürdig und verschieden verläuft die Einwirkung von Aminen auf das Dinitronaphtylisochinoliniumchlorid und seine Pseudobase. Sie ist in jedem einzelnen Fall abhängig von dem angewandten Amin und den sonstigen Versuchsbedingungen. In wässriger Lösung wirken die organischen Basen: Anilin, Methylamin usw. alle in gleicher Weise wie Alkali, unter Fällung der Pseudobase, auf das Dinitronaphtylisochinoliniumchlorid ein. Die Einwirkung primärer aromatischer Amine hat unter keinen Umständen zu den normaler Weise zu erwartenden Benzpyridinfarbstoffen geführt. Diese Beobachtung stimmt also mit der der Dinitrophenylreihe überein.

Anilin und Toluidin wirken, ausgenommen in wässriger Lösung, auf das Dinitronaphtylisochinoliniumchlorid glatt unter Bildung von 2,4 Dinitronaphtyl-1-phenyl- resp. tolylamin ein. Es macht sich hier also die Dissoziation des Salzes

in seine Komponenten, Isochinolin und Dinitrochlornaphtalin, erheblich bemerkbar. Das Endprodukt der Reaktion ist also in sekundärer Reaktion aus Dinitrochlornaphtalin und Anilin entstanden. Die Lage der Gleichgewichtsbedingungen liegt nun hier so, daß die Reaktion vollständig in dem angegebenen Sinne verläuft.[1]).

Anders dagegen verhalten sich die Pseudobase und ihre Äther gegen diese Amine. Sie reagieren in der normalen Weise unter Abspaltung von Dinitronaphtylamin und Bildung der bekannten Arylisochinoliniumverbindungen.

$$(NO_2)_2C_{10}H_5NC_9H_7OH + RNH_2 = (NO_2)_2C_{10}H_5NH_2 + RNC_9H_7OH$$
$$RNC_9H_7OH + HCl = H_2O + RNC_9H_7Cl$$

Hier verläuft also die Reaktion analog den bisherigen Beobachtungen in der Reihe des Dinitrophenylisochinoliniumchlorids, was ja auch zu erwarten war, da eine Dissoziation der Pseudobase resp. ihrer Äther, die analog den Verhältnissen bei dem Chlorid zu Dinitronaphtylphenylamin führen könnte, ausgeschlossen ist.

Ganz regellos und verschieden verläuft die Einwirkung aliphatischer Amine. Methyl- und Äthylamin spalten stets aus dem Dinitronaphtylisochinoliniumchlorid Dinitronaphtylamin ab unter Bildung von Alkylisochinoliniumverbindungen. Jedoch ist der Reaktionsverlauf durchaus kein glatter. Die Ausbeuten sind nur sehr gering (etwa 30 %). Durchgeführt wurde die Reaktion nur beim Methylamin.

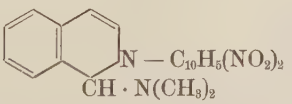
$$C_{10}H_5(NO_2)_2NC_9H_7Cl + NH_2CH_3 = (NO_2)_2C_{10}H_5NH_2 + C_9H_7N{<}^{CH_3}_{Cl}$$

1) Vgl. dagegen die Lage der Verhältnisse in der Reihe des Dinitrophenylisochinoliniumchlorids. A. 396, 123.

Welcher Art die hierbei in größerem Umfange auftretenden Nebenreaktionen sind, ließ sich nicht sicher entscheiden. Sicher ist jedenfalls, daß ein Reaktionsverlauf wie bei der Einwirkung von Anilin auf das Isochinoliniumsalz hier nicht stattfindet, denn nie wurde Dinitronaphtylmethylamin unter den Reaktionsprodukten gefunden. Ich glaube aber, nach den bei der Einwirkung des Dimethylamins auf das Dinitronaphtylisochinoliniumchlorid gemachten Erfahrungen annehmen zu dürfen, daß es sich auch in diesem Falle um eine teilweise Spaltung in der Richtung nach dem Benzderivat des fraglichen Aldehylalkohols handelt[1]).

Die Einwirkung von Dimethylamin führt je nach den Versuchsbedingungen zu verschiedenen Resultaten. In der kalten alkoholischen Lösung des Isochinoliniumsalzes bewirkt ein Zusatz von wenig Dimethylamin in alkoholischer Lösung, genau wie Ammoniak, Fällung des betreffenden Äthers der Pseudobase. Dagegen entsteht bei Anwendung eines großen Überschußes von Dimethylamin das in der Aminogruppe sekundär substituierte Pseudoammoniumamid XXXV als gut faßbare, wohl charakterisierte Verbindung.

XXXV.



Das Verhalten dieser Verbindung entspricht vollkommen der Pseudobase. So geht sie durch Ein-

1) Näheres hierüber vergleiche die folgende Spaltung des Dinitronaphtylisochinoliniumchlorids mit Dimethylamin.

wirkung verdünnter Säuren wieder in das Ammoniumsalz zurück. Aus Alkoholen umkrystallisiert geht sie unter Abspaltung von Dimethylamin in die betreffenden Äther der Pseudobase über. Diese Verbindung ist also der erste Repräsentant der in der Aminogruppe sekundär substituierten Pseudoammoniumamide. Auf die Wahrscheinlichkeit der Entstehung solcher Verbindungen weist ja *Decker*[1]) in seiner Arbeit über Ammoniumamide schon hin. Hatten doch *Decker* und *Schenk*[2]) mit Methyl- und Äthylamin N-substituierte Laktame in der Acridanreihe, *Villiger* und *Kopetschni* sogar mit Anilin die „Carbinolanilide" der Triphenylmethanfarbstoffe darstellen können.

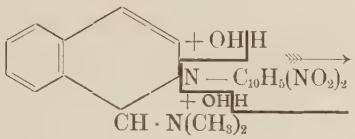
Kocht man die Verbindung XXXV mit überschüssigem Dimethylamin in alkoholischer Suspension am Rückflußkühler, so wird ziemlich reines Dinitronaphtylamin abgespalten. Die von Dinitronaphtylamin befreite, das zweite Spaltprodukt enthaltende Lösung gab nach dem Ansäuren mit verdünnter Salzsäure auf Zusatz von Quecksilberchlorid keine Fällung. Eine quaternäre Ammoniumverbindung ist also, wie vorauszusehen war, unter diesen Umständen

1) B. 46, 972.

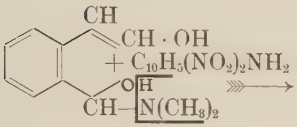
2) B. 39, 746. An dieser Stelle möchte ich es nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, daß nach den Erfahrungen der Deckerschen Arbeiten die Anwendung von verdünntem Ammoniak zur Fällung von Cyklaminbasen in sehr vielen Fällen unzulässig ist, da sie oft zu den den Alkaliprodukten entsprechenden Aminbasen führt und oft ein Gemisch von Carbinolbase und Carbinolamid fällt. Am besten und sichersten gelangt man daher immer zu reinen Carbinolbasen bei Anwendung von Alkali oder Soda.

nicht entstanden. Die einzig mögliche Erklärung dieser Reaktion ist die Bildung des Benzderivates des fraglichen Aldehydalkohols als zweites Spaltprodukt.

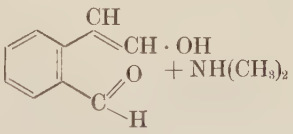
XXXV.



XXXV a.



XXXV b.

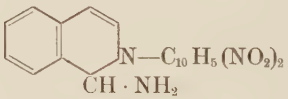


Durch die Einwirkung von Wasser spaltet die Verbindung XXXV zunächst Dinitronaphtylamin ab unter Bildung des Zwischenproduktes XXXV a. Dieses geht dann aber höchstwahrscheinlich sofort unter Abspaltung von Dimethylamin in das Benzderivat des fraglichen Aldehydalkohols XXXV b über. Die Versuchsresultate sprechen ganz sicher für einen derartigen Verlauf der Reaktion. So reagierte das als Spaltprodukt erhaltene gelbe, angenehm aromatisch riechende Öl mit Nitrophenylhydrazin unter Bildung eines schön dunkelroten Körpers. Mit dieser Reaktion scheint mir der Weg gegeben zu sein, diesen fraglichen Aldehydverbindungen näher zu kommen; vorläufig mußte ich zwar diese Untersuchungen wegen der sehr geringen Ausbeuten, da noch andere Fragen der Erledigung harrten, abbrechen. Interessant ist jedenfallls schon jetzt, daß es auch in der Reihe des Isochinolins gelungen ist, eine Aldehydspaltung zu erzielen, fehlten

doch bisher derartige Beoabachtungen infolge der Regeneration des Ammoniumsalzes aus der Pseudobase durch Säuren vollkommen. Auch ist hierdurch wieder die Aussicht vorhanden, durch die Einwirkung primärer aromatischer Amine auf das Aldehydöl den Pyridinfarbstoffen die entsprechenden Isochinolinfarbstoffe an die Seite stellen zu können. Das Diäthylamin verhielt sich teilweise ganz ähnlich wie das Dimethylamin, weicht aber doch, was die Reaktionsbedingungen anbetrifft, vom Dimethylamin ab (siehe experimenteller Teil).

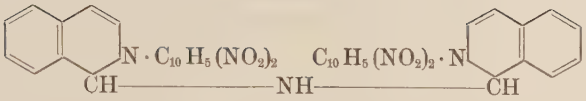
Im Anschluß hieran versuchte ich noch, durch die Einwirkung von Ammoniak auf das Ammoniumsalz zu einer Aminpseudobase (XXXVI) des Dinitronaphtylisochinoliniumchlorids zu gelangen. Diese einfache

XXXVI.



Verbindung konnte nicht isoliert werden. Die Reaktion verlief nie einheitlich, unter Umständen wurde sogar die Abspaltung von Dinitronaphtylamin beobachtet. Bei der Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf die benzolische Suspension des Dinitronaphtylisochinoliniumchlorids erhielt ich eine geringe Menge einer schwarzen Verbindung, die ihrem Verhalten nach durchaus ein Carbinolamid sein konnte, aber für ein solches einen zu geringen Stickstoffgehalt besaß. Allem Anschein nach kommt ihr die Konstitution XXXVII zu.

XXXVII.



Sie ist vielleicht unter den waltenden Bedingungen so entstanden, daß zunächst in normaler Reaktion das einfache Carbinolamid entsteht. Dieses reagiert dann mit noch unverändertem Ammoniumsalz unter Bildung von Körper XXXVII. Die Hauptausbeute dieser Reaktion bildete aber ein rotviolettes, wenig charakteristisches Pulver, das zur Hauptsache in verdünnter Salzsäure unter Regeneration des Ammoniumsalzes löslich war. Es hinterließ hierbei aber stets einen wenig erquicklichen Rückstand. Eine Reinigung des Körpers durch Umlösen aus Benzol-Benzin war nicht möglich. Es wurde deshalb von der weiteren Untersuchung Abstand genommen, nachdem eine Stickstoffbestimmung einen sehr schlechten Wert geliefert hatte.

Gegen Phenylhydrazin verhält sich das Dinitronaphtylisochinoliniumchlorid sowohl in der kalten als auch in der warmen alkoholischen Lösung genau wie das entsprechende Pyridiniumsalz[1]). Nach der Gleichung

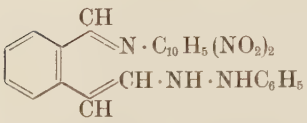
$$C_{10}H_5(NO_2)_2NC_9H_7Cl + N_2H_3C_6H_5 = C_{10}H_5(NO_2)_2NC_9H_7N_2H_2C_6H_5 + HCl$$

wird das braunrote Dinitronaphtylisochinoliniumphenylhydrazid gebildet, eine gut krystallisierende Verbindung. Auch dieses Hydrazid macht durch sein ganzes Verhalten die Annahme der Aufsprengung des Isochinolinringes notwendig. Für seine

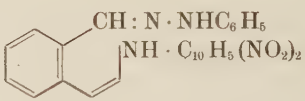
1) vergl. dagegen die Verhältnisse bei dem Dinitrophenylisochinoliniumchlorid. A. 396, 110.

Konstitution kommen also nach dem in der Pyridinreihe Gesagten die beiden Formeln XXXVIII a und b in Betracht.

XXXVIII a.

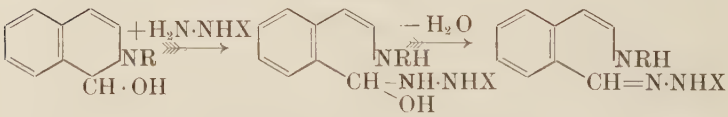


XXXVIII b.

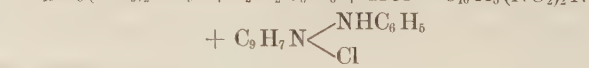


Die Verbindung entsteht auch durch direkte Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Pseudobase. Was den Reaktionsverlauf angeht, so sei auf die von *Zincke*[1]) in der Reihe des Dinitrophenylisochinoliniumchlorids angenommene Reaktionsfolge über die Pseudobase und ihr Hydrazinadditionsprodukt als Zwischenprodukte hingewiesen (XXXIX).

XXXIX.



Alkoholische Salzsäure spaltet sehr leicht aus dem Dinitronaphtylisochinoliniumphenylhydrazid Dinitronaphtylamin ab unter Bildung des schon von *Zincke* und *Weißpfennig*[2]) isolierten Anilinoisochinoliniumchlorids.

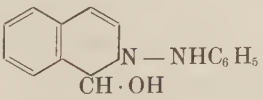


1) A. 396, 110.
2) A. 396, 127.

Die Ausbeute an Anilinoisochinoliniumchlorid ist dieselbe wie in der Reihe des Dinitrophenylisochinoliniumchlorids.

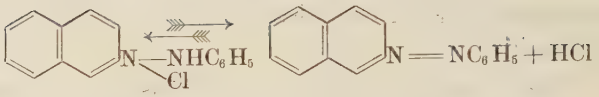
Die Tatsache, daß in den wässrigen Lösungen des Anilinoisochinoliniumchlorids Alkalien und Soda einen tiefroten amorphen Niederschlag, der sich verdünnten Säuren gegenüber wie eine Pseudobase verhält, fällen, veranlaßte schon damals *Zincke* und *Weißpfennig*[1]) zur näheren Untersuchung dieses Produktes, wobei sie aber wegen der schweren Zugänglichkeit des Anilinoisochinoliniumchlorids zu keinem endgültig sicheren Resultat gekommen sind. Eine Pseudobase (XL) konnte ihrer Ansicht nach in der Verbindung nicht vorliegen, da eine solche in dieser Reihe wohl kaum rot gefärbt sein dürfte; eine echte Ammoniumbase konnte die Verbindung ihrem Verhalten nach nicht sein. Durch ihre weiteren Untersuchungen kamen nun *Zincke* und *Weißpfennig* zu der Ansicht, daß es sich im vorliegenden Falle um keinen einheitlichen Körper handele, sondern daß die Verbindung ein Gemisch aus der farblosen Pseudobase des Anilinoisochinoliniumchlorids und aus einer eigenartigen Azoverbindung $C_9H_7 \equiv N = N - C_6H_5$ sei. Letztere sei durch Abspaltung von Salzsäure aus dem Anilinoisochinoliniumchlorid entstanden und gehe durch verdünnte Säuren wieder leicht in das Isochinoliniumsalz über (XLI).

XL.



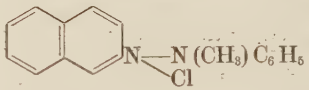
1) A. 396, 129.

XLI.



Die Hauptstütze dieser Auffassung der roten Verbindung war die Tatsache, daß die durch die Salzsäurespaltung des Dinitrophenylisochinoliniummethylphenylhydrazids entstehende Verbindung XLII

XLII.



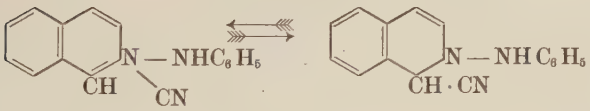
durch Alkali weiß gefällt wird. Eine Salzsäureabspaltung ist in diesem Falle dadurch unmöglich gemacht, daß der Wasserstoff durch Methyl ersetzt ist.

Ich habe nun die Untersuchungen in dieser Richtung wieder aufgenommen und das rote Alkaliprodukt direkt analysiert. Dem Stickstoffwerte nach handelt es sich bei der roten Verbindung nur um den eigenartigen Azokörper, dem vielleicht geringe Anteile der Pseudobase beigemengt sein können. Die Verbrennung ergab jedoch einen sehr schlechten Kohlenstoffwert, der jedoch dem Werte der Azoverbindung näher liegt als dem der Pseudobase. Die endgültige Entscheidung, ob es sich in dem roten Körper um ein Gemisch aus Pseudobase und Azokörper oder nur um den Azokörper handelt, ergab das Resultat einer Verbrennung auf nassem Wege. Hiernach liegt in dem roten Alkaliprodukt ein Gemisch aus Azokörper und Pseudobase vor. Daß dem gefärbten

Bestandteil des Alkaliproduktes die angenommene Konstitution zukommt, geht außer den schon erwähnten Gründen noch aus der Beobachtung hervor, daß die Farbe des roten Alkaliproduktes fast verschwindet, wenn man es in einer Lösung von Cyankalium suspendiert und einige Tage unter häufigem Schütteln stehen läßt. Eine Erscheinung, die auf die Addition von Blausäure an die Kohlenstoff-Stickstoffdoppelbindung zurückzuführen ist (näheres vergl. den experimentellen Teil).

Durch Behandeln des Anilinoisochinoliniumchlorids mit Cyankalium konnte ich es in ein wohl charakterisiertes Cyanid überführen. Der Cyanrest in dieser Verbindung haftet, wie die Hydroxylgruppe der Carbinolbase am dem Stickstoff benachbarten Kohlenstoffatom, d. h. es findet auch in diesem Falle Umlagerung in die Pseudoform statt (XLIII).

XLIII.

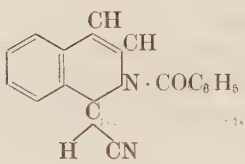


Die Lösungen des Anilinisochinoliniumpseudocyanids sind in der Wärme dunkelrot gefärbt. Beim Abkühlen verschwindet die Farbe wieder. Eine Erscheinung, die ich auf eine geringe Abspaltung von Blausäure in der Wärme unter Bildung des gefärbten Azokörpers zurückführe. (Vergl. den experimentellen Teil).

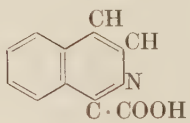
Ähnliche Verhältnisse wie bei dem Anilinoisochinoliniumpseudocyanid liegen auch in den von *Hantzsch*

und *Kalb*[1]) dargestellten „Pseudocyaniden„ der Acridinreihe vor. *Kaufmann* und *Albertini*[2]) berichten in ihren Arbeiten „Über Cyan-cyclaminane“ näheres über die Einwirkung von Cyankalium auf die Halogenalkylate der Cyklammoniumbasen der Akridin- und Chinolinreihe. Auffällig ist hierbei, daß in der Chinolinreihe die Umlagerung der Cyangruppe nicht in die 2- sondern in die 4-Stellung des Chinolinkernes erfolgt. Fast völlige Analogie zeigt das Anilinoisochinoliniumpseudocyanid mit dem von *Reissert*[3]) dargestellten 1-Benzoyl-2-cyan-1,2-dihydroisochinolin (XLIV).

XLIV.



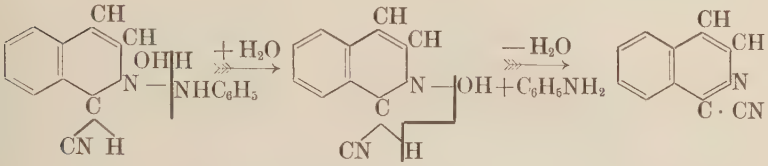
XLV.



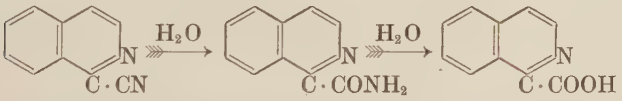
Durch rauchende Salzsäure wird diese Verbindung in Benzaldehyd und ein Gemenge der Isochinaldinsäure (XLV) und ihres Amids zerlegt. Auch bei dem von mir dargestellten 1-Anilino-2-cyan-1,2-dihydroisochinolin (XLIII) ist mir die Überführung in die Isochinaldinsäure gelungen. Zwar führte eine direkte Verseifung unter dem Einfluß von konzentrierter Salzsäure hier nicht zum Ziel, da hierbei hauptsächlich das Isochinoliniumsalz regeneriert wurde. Dagegen geht das Cyanid unter dem Einfluß von Alkali, oder besser noch von Cyankalium selbst, durch Hydrolyse

1) B. 32, 3109.
2) B. 42, 1999; B. 42, 3776.
3) B. 38, 3427.

unter Abspaltung von Anilin in das Nitril der Isochinaldinsäure über.



Das bei dem Reaktionsmechanismus angenommene Zwischenprodukt der Hydrolyse ist nicht beständig, sondern geht sofort unter Wasserabspaltung in das Nitril der Isochinaldinsäure über. Letztere kann durch Behandeln mit Alkali stufenweise über das Isochinaldinsäureamid in die Isochinaldinsäure übergeführt werden.



Ich möchte es an dieser Stelle nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, daß es durch die Überführung des Anilinoisochinoliniumpseudocyanids in das Nitril der Isochinaldinsäure zum ersten Male gelungen ist, das aus der Anilinoisochinoliniumverbindung abgespaltene Anilin zu isolieren und einwandfrei nachzuweisen. Somit ist die Gegenwart des Anilinorestes in dieser Verbindung experimentell bewiesen.

Experimenteller Teil.

A. Einwirkung von Pyridin auf 2,4 Dinitrochlornaphtalin.

Reihe des 2,4 Dinitronaphtyl-1-pyridiniumchlorids.

2,4 Dinitronaphtyl-1-pyridiniumchlorid.

$$Cl - \overline{N} - C_{10}H_5(NO_2)_2$$

Zur Darstellung dieser Verbindung suspendiert man 1 Teil feingepulverten Dinitrochlornaphtalins in 8 Teilen Alkohol, versetzt hierauf mit 1 Teil Pyridin und erwärmt auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Nach Zusatz des Pyridins färbt sich die Lösung sofort dunkler. Eine völlige Lösung des Bodenkörpers erfolgt nicht. Wohl aber schlägt seine Farbe durch braun nach tiefdunkelrot um, bedingt durch die Bildung des in dunkelroten Nadeln krystallisierenden Dinitronaphtylpyridiniumdinitronaphtylats als Nebenprodukt der Reaktion. Sobald die Lösung zu

stoßen beginnt, ist das Ende der Reaktion erreicht, was bei Ansätzen von 20 gr nach etwa 20 Minuten der Fall ist. Das rote Nebenprodukt wird noch heiß abgesaugt und mit wenig warmem Alkohol nachgewaschen. Aus dem dunkel gefärbten Filtrat krystallisiert das Dinitronaphtylpyridiniumchlorid beim Erkalten in derben, durch Verunreinigungen etwas bräunlichen Krystallen aus. Die Ausbeute beträgt etwa 80 % der Theorie.

Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol, dem einige Tropfen konzentrierte Salzsäure zugefügt sind, wird das Salz gereinigt. Derbe Krystalle von noch etwas gelblicher Farbe. Aus verdünnten alkoholischen Lösungen erhält man zu Büscheln vereinigte Spieße oder auch derbe sechsseitige Tafeln. Durch Äther wird es aus den methylalkoholischen Lösungen in Form farbloser glitzernder Blättchen gefällt. Farblos kommt es auch aus Lösungen in Eisessig wieder heraus. Das Dinitronaphtylpyridiniumchlorid ist sehr leicht löslich in Wasser und Methylalkohol, leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther. Der Schmelzpunkt ist kein scharfer und liegt bei etwa 140°. Beim Schmelzen zersetzt sich das Salz in seine Komponenten.

Zur Analyse wurde bei Zimmertemperatur im luftverdünnten Raum getrocknet. Die Analyse ergab, daß das Pyridiniumsalz aus methylalkoholischen Lösungen stets mit einem Molekül Methylalkohol als Krystallalkohol auskrystallisiert. Durch Umkrystallisieren aus Isobutylalkohol wird der Methylalkohol nicht verdrängt. Wohl aber ist dieses bei Verwendung von Eisessig als Krystallisationsmittel der Fall. Mit

Hilfe der Essigesterreaktion konnte ich den Krystalleisessig deutlich nachweisen.

I. 0,2888 gr gaben 0,5588 gr CO_2 und 0,0998 gr H_2O[1]).
II. 0,1840 „ „ 0,3582 „ CO_2 „ 0,0671 „ H_2O[2]).
III. 0,1685 „ „ 17,5 ccm N bei 22° und 745 mm[1]).
IV. 0,1724 „ „ 17,8 „ N „ 19° „ 744 mm[2]).
V. 0,2088 „ „ 0,0833 gr AgCl[3]).
VI. 0,1946 „ „ 0,0777 „ AgCl.
VII. 0,1535 „ „ 0,0617 „ AgCl[4]).
VIII. 0,1865 „ „ 0,0668 „ AgCl[5]).

Berechnet für	$C_{15}H_{10}N_3O_4Cl$	$C_{15}H_{10}N_3O_4Cl + CH_3OH$
	Mgw. = 331,56	Mgw. = 363,59
C	54,27	52,81
H	3,04	3,88
N	12,70	11,56
Cl	10,69	9,75

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C	52,77	53,09	—	—	—	—	—
H	3,87	4,08	—	—	—	—	—
N	—	—	11,59	11,66	—	—	—
Cl	—	—	—	—	9,87	9,88	9,94

Berechnet für $C_{15}H_{10}N_3O_4Cl + CH_3 \cdot COOH$		Gefunden VIII.
Mgw. = 391,59	Cl 9,06	8,86

Die Lösung des Dinitronaphtylpyridiniumchlorids, besonders die alkoholische, ist meist etwas

---

1) Umkrystallisiert aus Methylalkohol-Äther.

2) Umkrystallisiert aus salzsäurehaltigem Methylalkohol.

3) In diesem Falle wurde die salpetersaure Lösung des Salzes direkt mit Silbernitrat gefällt. Die übrigen Bestimmungen wurden im Einschlußrohr nach *Carius* ausgeführt.

4) Umkrystallisiert aus Isobutylalkohol.

5) Umkrystallisiert aus Eisessig.

gelblich gefärbt, was auf eine geringe Dissoziation in Dinitrochlornaphtalin und Pyridin hindeutet. Ein Zusatz von konzentrierter Salzsäure hellt die Farbe auf. Beim Eindampfen einer salzsauren wässrigen Lösung des Salzes auf dem Wasserbade findet teilweise Zersetzung in die Komponenten statt. Durch mehrfaches Wiederholen des Eindampfens bis zur Trockene kann man den Prozeß zu Ende führen. Dampft man die wässrige Lösung ohne Zusatz von Salzsäure ein, so wirkt das bei der Dissoziation entstehende freie Pyridin hydrolytisch auf das Dinitrochlornaphtalin unter Bildung von Dinitronaphtol ein. Letzteres kuppelt natürlich sofort mit dem noch unveränderten Salz unter Bildung des roten Dinitronaphtylpyridiniumdinitronaphtylats. Schließt man das Salz mit Eisessig-Chlorwasserstoff ein, und erwärmt ein bis zwei Stunden im Wasserbade, so findet auch hier, wenn auch nur im geringen Maße, teilweise Dissozation statt. Leicht und schnell tritt völlige Dissozation beim Lösen in heißem Essigsäureanhydrid ein. Es entsteht zunächst eine klare gelbe Lösung, aus der beim Erkalten das Dinitrochlornaphtalin als gelb-grüner Körper auskrystallisiert. Nach dem Umkrystallisieren aus 50 %igem Eisessig hatte es den richtigen Schmelzpunkt von 143 °/144 °. Im Gegensatz hierzu kommt das Dinitrophenylpyridiniumchlorid aus Essigsäureanhydrid wieder unverändert heraus.

Alkalien, kohlensaure Alkalien und Ammoniak bewirken in der wässrigen Lösung des Dinitronaphtylpyridiniumchlorids tiefblau-violette, in der konzentrierten Lösung gequollene Fällungen, die sich beim Stehen verändern und unansehnlich werden. Säuert man dagegen gleich nach Zusatz des Alkalis

an, so schlägt die Farbe des Niederschlages in intensiv rot um. Diese Verbindung entspricht durchaus dem *Zincke*'schen Alkaliprodukt in der Reihe des Dinitrophenylpyridiniumchlorids[1]).

Primäre aromatische Amine führen bei der Einwirkung auf das Salz in der normalen Weise zu Pyridinfarbstoffen[2]). Dargestellt wurde das salzsaure Dianilid. Die Reaktion vollzieht sich ohne Erwärmen schon bei Zimmertemperatur.

Aromatische Hydrazine bilden mit dem Dinitronaphtylpyridiniumchlorid tiefschwarze Hydrazide, die beim Behandeln mit alkoholischer Salzsäure Dinitronaphtylamin abspalten, jedoch nur in sehr schlechter Ausbeute Anilinopyridiniumchlorid resp. seine Homologen liefern.

Die Einwirkung von Ammoniak und aliphatischen Aminen führt in der alkoholischen Lösung zu dem Alkaliprodukt entsprechenden Aminoverbindungen.

Das Platindoppelsalz $(C_{15}H_{10}N_3O_4)_2\,Pt\,Cl_6$ wurde durch Fällung der alkoholischen Lösung des Ammoniumsalzes mit Platinchlorid dargestellt. Gelb-weiße krystallinische Fällung, die durch Auskochen mit Wasser gereinigt wurde. Die Verbindung ist sehr schwer löslich in Alkohol und Wasser. Sie besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt. Von etwa 220° an beginnt sie zu sintern und schmilzt bei etwa 260° unter Zersetzung.

0,4160 gr gaben 0,0810 gr Pt.

Berechnet für $C_{30}H_{20}N_6O_8PtCl_6$		Gefunden:
Mgw. = 999,71	Pt 19,49	19,47

1) A. 333, 302.

2) Vergl. A. 333, 311.

2,4 Dinitronaphtyl-1-pyridinium-2,4-dinitronaphtylat.

$$C_{10}H_5(NO_2)_2 — N — OC_{10}H_5(NO_2)_2$$

Wie schon erwähnt, wurde die Verbindung zuerst bei der Darstellung des Dinitronaphtylpyridiniumchlorids als Nebenprodukt beobachtet. Der Grund für ihr Auftreten an dieser Stelle ist im allgemeinen Teil eingehend erörtert worden. Als Stütze der dort entwickelten Auffassung ihrer Entstehung dienen folgende beide Versuche. Suspendiert man etwas Ammoniumsalz und Dinitrochlornaphtalin in Benzol, so tritt beim Erwärmen keine Veränderung ein. Dagegen erfolgt nach Zusatz eines Tropfens Pyridin sofort Bildung des roten Dinitronaphtylpyridiniumdinitronaphtylats, das ich der Kürze halber im folgenden immer als rotes Naphtolderivat bezeichnen werde. In der alkoholischen Lösung tritt auch schon ohne Zusatz von Pyridin beim Erwärmen geringe Bildung des roten Naphtolderivates ein. Auch in der absolut alkoholischen Lösung. Diese Beobachtung läßt sich auf die Löslichkeitsverhältnisse des Salzes und auf die damit verbundene Dissoziation in Pyridin und Dinitrochlornaphtalin zurückführen. Als Nebenprodukt entsteht das rote Naphtolderivat bei der Darstellung des Dinitronaphtylpyridiniumchlorids zu etwa 20 % der Theorie.

Tief carminrote, schön glitzernde Nädelchen, deren Schmelzpunkt bei etwa 210° liegt. Beim Schmelzen findet explosionsartige Zersetzung statt. Es ist fast unlöslich in Alkohol und Wasser. Unlöslich in Äther. In Eisessig löst es sich beim Erwärmen mit hellgelber

Farbe, d. h. unter Dissoziation in Dinitronaphtol und essigsaures Salz. Beim Erkalten der Lösung erfolgt wieder Rückbildung des Produktes, das sich dann in schönen tief carminroten, stark glitzernden Nadeln ausscheidet. Versetzt man dagegen die heiße Eisessiglösung mit Wasser, so scheidet sich gelbes Dinitronaphtol aus. Am besten krystallisiert man die Verbindung aus Eisessig, dem überschüssiges Pyridiniumsalz zugesetzt ist, um.

Zur Analyse wurde nicht aus Eisessig umkrystallisierte, sondern aus analysenreinen Substanzen in verdünnt methyl- und äthylalkoholischer Lösung dargestellte Substanz verwandt. (1 gr Dinitrochlornaphtalin in 70 ccm Alkohol und 1 gr Pyridin.) Es wurde im luftverdünnten Raume bei etwa 90° getrocknet.

I. 0,2596 gr gaben 0,5384 gr CO_2 und 0,0797 gr H_2O.
II. 0,1955 „ „ 23,0 ccm N bei 16° und 751 mm.
III. 0,2323 „ „ 26,5 „ N „ 16° „ 751 „

Berechnet für $C_{25}H_{15}N_5O_9$		Gefunden:		
Mgw. = 529,17		I.	II.	III.
C	56,69	56,56	—	—
H	2,86	3,44	—	—
N	13,24	—	13,58	13,17

Die Verbindung wurde auch synthetisch durch direkte Einwirkung von Dinitronaphtol auf Dinitronaphtylpyridiniumchlorid in alkoholischer Lösung dargestellt. Die rote Verbindung fällt augenblicklich aus. Salzsäure scheidet aus der Verbindung unter Regeneration des Ammoniumsalzes gelbes Dinitronaphtol (S. P. 138°) ab. Bei Verwendung von verdünnter ($^1/_{10}$ n) Salzsäure tritt zwar beim Erwärmen Zersetzung

ein, beim Abkühlen und längeren Stehen erfolgt dann aber wieder teilweise Rückbildung des roten Naphtolderivates.

Hydrolytische Spaltung des Dinitronaphtylpyridiniumchlorids.

Zu dem roten Naphtolderivat gelangt man auch, wie schon bei der Behandlung des Dinitronaphtylpyridiniumchlorids erwähnt wurde, beim Eindampfen einer wässrigen Lösung des Pyridiniumsalzes d. h. durch Hydrolyse. Diese tritt besonders leicht bei Gegenwart von Natriumacetat oder Natriumnitrit ein.

$$C_{10}H_5(NO_2)_2NC_5H_5 \cdot NO_2 + H_2O = C_{10}H_5(NO_2)_2OH + HNO_2 + NC_5H_5$$

Das hierbei entstehende freie Pyridin macht sich hier deutlich durch seinen Geruch bemerkbar, während das Dinitronaphtol weiter mit noch unverändertem Pyridiniumsalz unter Bildung des roten Naphtolderivates reagiert. Bei den Versuchen wurden gleiche Mengen von Pyridiniumsalz und Natriumacetat resp. Natriumnitrit in der zehnfachen Menge Wasser gelöst. Bei Verwendung von Natriumacetat setzt die Hydrolyse bei Zimmertemperatur erst beim Stehen über Nacht merklich ein, beim Erwärmen bildet sich dagegen sehr schnell das rote Naphtolderivat. In alkoholischer Lösung erfolgt die Hydrolyse schneller. Auch wurde hier die Bildung des Natriumsalzes des Dinitronaphtols beobachtet. Bei Gegenwart von Natriumnitrit ist die Reaktionsgeschwindigkeit größer. Hier macht sich selbst in der wässrigen Lösung schon nach kurzem Stehen in der Kälte die Hydrolyse stark bemerkbar.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das Dinitronaphtylpyridiniumchlorid.

Auch Schwefelwasserstoff bewirkt ähnlich wie Wasser eine Zersetzung. Sie verläuft verschieden, je nachdem man Wasser oder Alkohol als Lösungsmittel anwendet. Im ersten Fall erhält man ein Gemisch von Dinitronaphtylmerkaptan, Tetranitrodinaphtyldisulfid und Tetranitrodinaphtylsulfid. Im zweiten Falle dagegen erhält man lediglich das Monosulfid.

a) Einwirkung in wässriger Lösung.

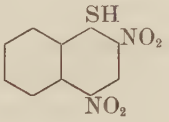
Man löst 1 Teil Pyridiniumsalz in 100 Teilen Wasser und leitet Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein. Es findet zunächst rötliche Trübung der Lösung statt, sodann scheidet sich ein rotbrauner, stark am Glase haftender Niederschlag aus. Man saugt ab und wäscht mit etwas Wasser nach. Sodann suspendiert man in einigen ccm 25 %igen Ammoniak und schüttelt gut durch. Hier geht das Merkaptan in Form seines Ammoniumsalzes mit dunkel rotbrauner Farbe in Lösung. Die ungelöst gebliebene Hauptmenge des Niederschlages wird abgesaugt und mit verdünntem Ammoniak und Wasser gut ausgewaschen. In dem Filtrat wird das Merkaptan durch Zusatz von Salzsäure als hellgelber Niederschlag gefällt. Der das Di- und Monosulfid enthaltende Niederschlag wird auf Ton abgepreßt und gut getrocknet. Mit Chloroform läßt sich hieraus das Disulfid völlig extrahieren. Aus der stark dunkel gefärbten Lösung wird es dann durch Zusatz von Benzin als rotbrauner Niederschlag gefällt. Der nach der Chloroformextraktion bleibende gelbe

Rückstand ist Tetranitrodinaphtylsulfid, das die Hauptmenge des gesamten Niederschlages repräsentiert.

b) Einwirkung in alkoholischer Lösung.

Das Pyridiniumsalz wird in 40 Teilen Alkohol gelöst und die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Aus der sich zunächst dunkelgelb färbenden Lösung scheidet sich das Monosulfid in kleinen, federartigen, gelben Krystallen ab. Die Ausbeute beträgt etwa 90 % der Theorie. Die Mutterlaugen vom Monosulfid schieden nach Zusatz von viel Wasser sehr geringe Mengen eines schmutzig rosaroten Niederschlages aus, der sich nach dem Absaugen und Trocknen als leichtlöslich in Chloroform erwies. Aus der Lösung krystallisierten kleine stark glitzernde, fast farblose Nädelchen vom Schmelzpunkt 120 °. Der Körper besitzt einen senfölartigen Geruch, konnte aber, weil er nur in Spuren auftritt, nicht näher untersucht werden.

2,4 Dinitronaphtyl-1-merkaptan.



Das aus dem ammoniakalischen Auszuge erhaltene Merkaptan wurde aus Benzol-Benzin umgefällt. Man erhält es so als gelbes Pulver, das sich bei schnellem Erhitzen explosionsartig zersetzt. Bei vorsichtigem Erhitzen schmilzt es nach vorhergehendem Sintern bei 117 °/118 °. Es ist leicht löslich in Benzol,

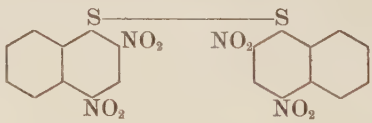
Chloroform und heißem Eisessig. Löslich in Äther, Alkohol und Methylalkohol. Fast unlöslich in Benzin. Mit Ammoniak bildet es ein in Wasser sehr leicht lösliches braunrotes Ammoniumsalz. Mit Natronlauge erhält man ein braunrotes, aus heißem Wasser in zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisierendes Natriumsalz. Das Merkaptan ist relativ beständig.

Zur Analyse wurde im luftverdünnten Raume bei Zimmertemperatur getrocknet.

0,1627 gr gaben 0,1533 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_6N_2O_4S$	Gefunden:
Mgw. = 250,14 S 12,82	12,94

2,4,2',4'-Tetranitrodinaphtyl-1,1'-disulfid.



Das Rohprodukt wurde in Benzol gelöst, und die Lösung mit Tierkohle gekocht. Nach dem Filtrieren wurde wieder mit Benzin gefällt. Man erhält das Disulfid so als alkaliunlösliches, braunrotes Pulver, das keinen scharfen Schmelzpunkt besitzt. Es beginnt bei etwa 115° zu sintern und schmilzt unter Zersetzung bei etwa 145°. Es ist sehr leicht löslich in Chloroform, leicht löslich in Benzol, Toluol und Xylol, löslich in heißem Eisessig. Schwer löslich in Äther, sehr schwer löslich in Alkohol und Methylalkohol. Unlöslich in Benzin. Aus dem Merkaptan konnte durch Oxy-

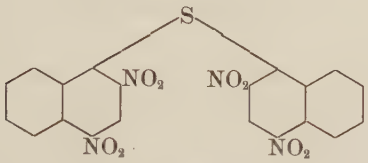
dation mit Eisenchlorid dieselbe Verbindung erhalten werden.

Zur Analyse wurde im luftverdünnten Raume bei etwa 50 ° getrocknet.

0,1561 gr gaben 0,1440 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{20}H_{10}N_4O_8S_2$	Gefunden:
Mgw. = 498,26 S 12,87	12,67

2,4,2',4' Tetranitrodinaphtyl-1,1'-sulfid.



Das Monosulfid erhält man nach der angegebenen Methode gleich sehr rein. Bei vorsichtigem Arbeiten läßt es sich aus Tetrachloräthan-Methylalkohol umkrystallisieren. Hierbei erhält man es in kleinen gelben Nadeln, die mitunter zu Warzen vereinigt sind. Es schmilzt nach vorhergehendem Sintern bei 273 °/274 ° unter Zersetzung. Unlöslich in Chloroform, Äther und Aceton. Sehr schwer löslich in Eisessig, Alkohol und Benzol. Schwer löslich in Xylol und Toluol. Leicht löslich in warmem Tetrachloräthan. Die im allgemeinen Teile für die Bildung des Monosulfids angenommene Reaktion läßt sich in Wirklichkeit durchführen. So konnte durch die Einwirkung von 2,4 Dinitronaphtylmerkaptan auf das Pyridiniumsalz in alkoholischer Lösung das Tetranitrodinaphtylsulfid erhalten werden.

Zur Analyse wurde vorsichtig mit Tierkohle aus Tetrachloräthan-Alkohol umkrystallisiert, gut mit Äther

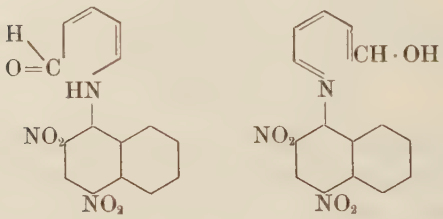
ausgewaschen, und bei etwa 100° im luftverdünnten Raume getrocknet.

0,1418 gr gaben 0,0691 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{20}H_{10}N_4O_8S$	Gefunden:
Mgw. = 466,19 S 6,88	6,70

Einwirkung von Alkalien auf das Dinitronaphtylpyridiniumchlorid.

Rotes Alkaliprodukt $C_{10}H_5(NO_2)_2\text{-}NC_5H_6O$.



Versetzt man eine wässrige Lösung des Dinitronaphtylpyridiniumchlorids mit einer solchen von Soda, Alkali oder Ammoniak, so fallen zunächst tief blauviolette unbeständige Niederschläge, die auf sofortigem Säurezusatz in das intensiv rot gefärbte Alkaliprodukt übergehen. Für dieses kommen die unter VIII entwickelten Formeln in Betracht, von denen die Aldehydaminformel die wahrscheinlichste ist. Bei den folgenden Betrachtungen habe ich deshalb die Formel VIIIb nicht mehr berücksichtigt.

Was die blauvioletten Zwischenprodukte angeht, so kommen diese meist in Form von stark gequollenen Niederschlägen heraus. Aus ganz verdünnten Lösungen erhält man sie jedoch scheinbar auch krystallinisch.

Schon nach kurzem Stehen der alkalischen Lösung schlägt die Farbe des Niederschlages in schwarz um, gleichzeitig hiermit wird die Verbindung unansehnlich und unerquicklich. Wegen dieser leichten Veränderlichkeit war es unmöglich, ein Bild von der Zusammensetzung und Konstitution dieser Produkte zu gewinnen, denn auch bei sofortigem Absaugen des zunächst ganz gut aussehenden Produktes tritt Veränderung desselben ein. So erhielt ich durch Einwirkung von Soda auf die stark verdünnte Lösung des Pyridiniumsalzes stets ein schwarzes natriumfreies Produkt, das nur noch durch die Einwirkung von konzentrierter Salzsäure in eine rote Verbindung überging. Eine Analyse hiervon war zwecklos, da ich die Verbindung nie sicher rein und einwandfrei erhalten konnte. Bei allen mit Alkali versetzten Lösungen macht sich stets ein deutlicher Pyridingeruch bemerkbar, der auf Spuren von gleichzeitig abgespaltenem Pyridin hindeutet. Wirkt das Alkali einige Zeit auf die Lösung des Pyridiumsalzes ein, so bewirkt ein Zusatz von verdünnter Salzsäure das Auftreten eines braunen bis schwarzen Niederschlages, der bei längerem Stehen in eine mißfarbig rote Verbindung übergeht. Im Gegensatz hierzu entsteht bei sofortigem Ansäuern das rote Alkaliprodukt. Jedoch hat die so in der wässrigen Lösung erhaltene Verbindung keine besonders gute Eigenschaften. Sie läßt sich, da sie schwach gequollen ist, schlecht absaugen und auswaschen. Ebenso tritt oft beim Trocknen der Verbindung Mißfärbung verbunden mit Änderung der Eigenschaften der Verbindung ein. Letzteres trifft besonders leicht bei größeren Ansätzen zu. In wässriger Lösung arbeitet man deswegen am besten mit kleinen Ansätzen von 1—2 gr.

1 gr Pyridiniumsalz wurde in 20 ccm Wasser gelöst, zunächst mit 20 ccm $^1/_1$ n Natronlauge und darauf nach gutem Durchrühren mit 25 ccm $^1/_1$ n Salzsäure versetzt. Die so erhaltene rote Fällung wurde abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und nach gutem Abpressen auf Ton im Vacuumexsikkator getrocknet. Ausbeute: 0,73 gr d. i. 85 % der Theorie. Das Filtrat vom Alkaliprodukt enthält immer etwas regeneriertes Pyridiniumsalz, das durch erneuten Zusatz von Alkali ebenfalls in die rote Verbindung übergeführt werden kann. Im Gegensatz zu den Erfahrungen in den anderen Reihen empfiehlt es sich hier, zur Erzielung einer guten Ausbeute mit einem Überschuß von Alkali zu arbeiten.

Da, wie sich nun herausstellte, in der Verbindung keine Pseudobase, die mit Alkoholen Alkyläther bilden könnte, vorlag, wurden Versuche gemacht, dieselbe durch Einwirkung in der alkoholischen Lösung zu gewinnen. Hiermit war der Weg für die bequeme Darstellung größerer Mengen des Alkaliproduktes gefunden. 2 gr Salz werden in 40 ccm Alkohol gelöst und mit 10 ccm einer 5 %igen Natriumäthylatlösung versetzt. Es entsteht sofort eine tiefblauviolette Lösung, in der nur wenig feste Substanz suspendiert ist. Hierzu setzt man sofort einen Überschuß von Salzsäure (Gemisch aus 1 Teil konzentrierter Salzsäure und 1 Teil Alkohol). Dieser fällt das rote Alkaliprodukt in schön krystallinischer Form aus. Man hüte sich jedoch vor einem zu großen Überschuß an Salzsäure, da sonst teilweise Spaltung des roten Produktes eintritt. Man saugt sofort ab, wäscht zunächst mit Alkohol, dann zur Entfernung des gebildeten Kochsalzes mit Wasser, und zuletzt zum Trocknen mit

Alkohol-Äther nach. Ausbeute: 1,5 gr. Diese Methode führt auch bei den größten Ansätzen sicher und schnell zum Ziel.

Das so erhaltene Alkaliprodukt bildet ein in Wasser unlösliches, tief dunkelcarmoïsinrotes Pulver, das in warmem Aceton sehr schwer löslich ist. Erwärmt man es vorsichtig kurze Zeit mit Aceton, so wird es zum Teil deutlich krystallin. Dunkelrote Kryställchen mit Bronzeschimmer. Bei längerem Erwärmen mit Aceton erfolgt Veränderung der Verbindung. In Methyl-, Äthyl- und Isobutylalkohol, Benzol und Toluol ist die Verbindung auch in der Wärme kaum löslich, außerdem wird sie auch durch diese Lösungsmittel verändert. In Eisessig erfolgt in der Siedehitze unter Zersetzung Lösung mit dunkler Farbe. In Äther und Benzin ist der Körper unlöslich, schwer löslich in warmem Chloroform. Jedoch genügt diese Löslichkeit zum Umkrystallisieren kleinerer Mengen für die Analyse. Aus der mit Eis gekühlten Chloroformlösung erhält man die Verbindung in Form kleiner, derber Prismen von rubinroter Farbe mit metallgrünem Schimmer. Die Mutterlaugen werden mit Benzin gefällt. Der Körper besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt, er schmilzt unscharf unter Dunkelfärbung bei etwa 133°, um sich bei etwa 190° explosionsartig zu zersetzen. Auch die Rohprodukte, die sich bei etwa 112—115° unter beträchtlichem Sintern schwarz färben, zeigen bei etwa 190° diese Erscheinung. Zur Analyse[1]) wurde im luftverdünnten Raume bei Zimmertemperatur getrocknet.

1) An dieser Stelle möchte ich es nicht unterlassen, schon jetzt auf die Schwierigkeiten bei der Verbrennung der meisten dieser Verbindungen hinzuweisen. Die Verbindungen

I. 0,1799 gr gaben 0,3796 gr CO_2 und 0,0597 gr H_2O.
II. 0,1684 „ „ 0,3531 „ CO_2 „ 0,0589 „ H_2O.
III. 0,1286 „ „ 15,2 ccm N bei 18° und 749 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{11}N_3O_5$		Gefunden:		
Mgw. = 313,11		I.	II	III.
C	57,48	57,55	57,19	—
H	3,54	3,71	3,91	—
N	13,43	—	—	13,48

Mit Alkali bildet die Verbindung wieder die blauvioletten Körper zurück, daher ist sie in alkoholischem Alkali mit blauviolletter Farbe löslich. Säuren fällen aus dieser Lösung wieder die rote Verbindung, wenn sie nicht durch längeres Stehen oder Kochen mißfarbig geworden ist.

Erwärmt man das rote Alkaliprodukt in seiner wässrigen Suspension im Wasserbade, so geht es in eine braunschwarze wenig charakteristische Verbindung über. Der Verlauf der Reaktion scheint aber kein einheitlicher zu sein, denn gleichzeitig wird die Bildung gelber Flocken und Pyridingeruch beobachtet.

Versuche, durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf die blauvioletten Produkte zu Äthern der entsprechenden Pseudobase zu gelangen, verliefen vollkommen ergebnislos.

---

verbrennen infolge ihres Stickstoffgehaltes durchweg alle sehr schwer. Es wurde stets mit viel feinem Kupferoxyd gemischt verbrannt, analog der Methode bei den Stickstoffbestimmungen. Bei manchen Verbindungen mußte sogar die Verbrennung auf nassem Wege mit Chromsäure ausgeführt werden.

Einwirkung von Salzsäure auf das rote Alkaliprodukt.

Schließt man bei der Einwirkung von Salzsäure auf die rote Verbindung das Wasser aus, so wird zum größten Teil Dinitronaphtylpyridiniumchlorid zurückgebildet, nebenbei entsteht aber auch stets etwas Dinitronaphtylamin. Das Alkaliprodukt wurde zu diesem Zweck mit Eisessig - Chlorwasserstoff eingeschlossen und gut durchgeschüttelt. Schon jetzt tritt die Regeneration des Pyridiniumsalzes ein, das sich deutlich krystallinisch abscheidet. Zur Vollendung der Reaktion wurde noch eine Stunde im Wasserbade erhitzt. Das aus der dunklen Lösung abgeschiedene Salz wurde nach dem Erkalten abgesaugt. Aus dem Filtrat fiel auf Zusatz von Wasser etwas Dinitronaphtylamin aus. Das regenerierte Salz wurde aus Alkohol-Äther umkrystallisiert. Derselbe Versuch wurde mit in wässriger Lösung dargestelltem Alkaliprodukt, das beim Trocknen mißfarbig geworden war, ausgeführt. Hier erhielt ich zur Hauptsache ein unreines Dinitronaphtylamin, während nur sehr wenig Salz regeneriert worden war.

Anders gestaltet sich die Einwirkung von Salzsäure bei Gegenwart von Wasser oder Alkohol. Kocht man die rote Verbindung mit $^2/_1$ n Salzsäure, so werden nur Spuren von Salz, nachweisbar durch die Färbung der Lösung mit Alkali, regeneriert, während die Hauptmenge gelbes Dinitronaphtylamin abspaltet.

$$C_{10}H_5(NO_2)_2 — NC_5H_5OH + H_2O = C_5H_6O_2 + C_{10}H_5(NO_2)_2NH_2$$

Wohl deutete analog den bisherigen Erfahrungen stets ein eigenartig zimmtartiger Geruch auf die Existenz

des zweiten Spaltproduktes $C_5H_6O_2$, des fraglichen Aldehydalkohols, hin, aber trotz vieler Mühen ist es auch in dieser Reihe noch nicht gelungen, auch nur einen näheren Anhalt für die Isolation oder Fixation des fraglichen Körpers zu gewinnen.

Suspendiert man das rote Alkaliprodukt in Methylalkohol und fügt einige Tropfen konzentrierter Salzsäure hinzu, so geht die Spaltung schon nach kurzer Zeit in der Kälte glatt von statten. Die rote Farbe schlägt unter Aufquellen des Körpers in gelb um. Zur Vollendung der Reaktion wurde über Nacht stehen gelassen. Sodann wurde das ausgeschiedene Dinitronaphtylamin abgesaugt und mit etwas Methylalkohol nachgewaschen. Zur Entfernung der noch im Filtrat gelösten Teile von Dinitronaphtylamin wurde mit viel Wasser versetzt, und nach einigem Stehen der ausgeschiedene Niederschlag abfiltriert. Aus dem klaren, schwach gelblichen Filtrat wurde nun versucht den Aldehyd zu isolieren. Direktes vorsichtiges Eindampfen auf dem Wasserbade führte stets zu braunen, teerigen, unerquicklichen Produkten. Aus diesem Grunde wurde das Filtrat zunächst zu wiederholten Malen mit Äther ausgeschüttelt und sodann der getrocknete Ätherauszug bei Zimmertemperatur im Vacuum eingedunstet. Es hinterblieb sehr wenig einer öligen, sich langsam schwach gelblich färbenden Substanz, in der auch vereinzelte weiße, scheinbar halbfeste Flöckchen beobachtet wurden. Schon bei ganz gelindem Erwärmen ging alles in eine braune Schmiere über. Es gelang auf keine Weise den Rückstand einheitlich oder fest zu bekommen. Ebenso verliefen die Versuche, das fragliche Aldehydöl durch Phenylhydrazin, Hydroxylamin oder Semikarbazid zu fixieren, völlig ergebnislos.

Wegen der sehr schlechten Ausbeute und der fehlenden Reinigungsmethode des so gewonnenen öligen Produktes wurden, nachdem noch verschiedene Abänderungen der Versuchsbedingungen erfolglos durchprobiert waren, die Versuche in dieser Richtung aufgegeben.

Mit Brom in alkoholischer und ätherischer Suspension durchgeführte Spaltversuche hatten ebenfalls keinen Erfolg. Sie führten nur zu einer gelben, halogenhaltigen, in Eisessig sehr schwer löslichen Verbindung, die weiter kein Interesse hatte.

Von dem Gedanken ausgehend, den Aldehydalkohol schon vor der Spaltung im roten Alkaliprodukt einseitig festzulegen, um dann bei der Spaltung selbst zu stabileren Derivaten des Aldehydalkohols zu gelangen, wurden noch die Acetyl-, Benzoyl- und die Carbäthoxyverbindung des roten Alkaliproduktes des Dinitronaphtylpyridiniumchlorids dargestellt und ihr Verhalten bei der Spaltung mit Salzsäure untersucht. Vorher seien jedoch noch einige interessante Beobachtungen, die beim roten Alkaliprodukt selbst noch gemacht wurden, besprochen.

Umwandlung des roten Alkaliproduktes in eine gelbe Form durch Behandeln mit Aceton.

Wie schon an anderer Stelle erwähnt wurde, besteht die Möglichkeit, das rote Alkaliprodukt in kleineren Mengen aus Aceton umzukrystallisieren, jedoch scheint auch hier schon immer eine geringe Umwandlung stattzufinden. Suspendiert man dagegen das rote Alkaliprodukt in Aceton und schüttelt es längere Zeit gut durch, so findet schon bei Zimmer-

temperatur ein Farbumschlag von Rot in Gelb statt. Das Aceton bleibt dunkel gefärbt. Am schnellsten vollzieht sich die Umwandlung der roten in die gelbe Form, wenn man die rote Verbindung mit der vier- bis fünffachen Menge Aceton auf dem Wasserbade am Rückflußkühler kocht. Nach etwa 1—2 Stunden ist die Umwandlung vollendet. Nach dem Abkühlen saugt man von der dunkelgefärbten Acetonlösung ab. Aus den Mutterlaugen kommt bei längerem Stehen noch eine geringe Menge der gelben Verbindung heraus, sonst enthalten sie durch kleine Nebenreaktionen entstandene Schmieren und Spuren von Dinitronaphtylamin. Bei Anwendung von chemisch reinem Aceton „Kahlbaum" trat die Umwandlung in derselben Weise ein. Die gelbe Verbindung besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt, sie schmilzt nach vorhergehendem Sintern bei etwa 185° unter Zersetzung. Sie bildet aus warmem Tetrachloräthan, in dem sie leicht löslich ist, mit Alkohol vorsichtig ausgefällt ein stark elektrisches, gelbes Pulver, das in Aceton, Alkohol und Eisessig schwerlöslich ist. Unlöslich in Wasser, Äther, Chloroform, Benzol, Xylol, Benzin und Ligroin.

Zur Analyse wurde im luftverdünnten Raume bei Zimmertemperatur getrocknet.

0,1735 gr gaben 20,2 ccm N bei 18° und 748 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{11}N_3O_5$	Gefunden:
Mgw. = 313,11 N 13 43	13,26

Die Rückverwandlung der gelben in die rote Form ist nicht gelungen, wohl gibt die gelbe Form mit Alkali in alkoholischer Suspension die tief blauviolette Lösung. Durch Zusatz von Säuren wurden aber stets

nur aus diesen Lösungen gelbe bis braune Produkte erhalten, die durchaus nicht charakteristisch waren. Über 270° erhitzt, verpufften sie unter Zurücklassung einer koksartigen Masse.

Die Abspaltung von Dinitronaphtylamin unter dem Einfluß von Salzsäure tritt hier bedeutend schwieriger ein als bei der roten Form. Suspendiert man die gelbe Verbindung in salzsäurehaltigem Methylalkohol und läßt bei Zimmertemperatur stehen, so findet nur in geringem Maße Abspaltung von Dinitronaphtylamin statt. Die Hauptmenge der Substanz bleibt unverändert. Völlige Spaltung tritt erst bei etwa zweistündigem Kochen am Rückflußkühler auf dem Wasserbade ein. Versuche, hier den fraglichen Aldehydalkohol zu fassen, führten ebenfalls zu kohligen, teerigen Produkten.

Bei der Behandlung mit Eisessig-Chlorwasserstoff wurde hauptsächlich Dinitrochlornaphtalin neben wenig regeneriertem Salz erhalten. Die Verbindung wurde mit Eisessig-Chlorwasserstoff eingeschlossen und 1—2 Stunden im Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten war die Lösung dunkel gefärbt und eine schwache grün-gelbe Ausscheidung von Dinitrochlornaphtalin vorhanden. Die Hauptmenge wurde durch Zusatz von Wasser ausgefällt. Aus dem Filtrat hiervon konnte nur sehr wenig regeneriertes Pyridiniumsalz gewonnen werden. Bei einem Parallelversuch, wobei das Pyridiniumsalz direkt mit Eisessig-Chlorwasserstoff in derselben Weise behandelt wurde, blieb die Hauptmenge unverändert, während nur ein kleiner Teil in Pyridin und Dinitrochlornaphtalin dissoziierte.

Mit Essigsäureanhydrid erhitzt konnte aus der gelben Form keine Acetylverbindung erhalten werden. Mit Phenylhydrazin tritt nur sehr langsam Reaktion ein.

Verhalten des roten Alkaliproduktes bei der Behandlung mit verschiedenen Alkoholen.

Auch unter dem Einfluß von Alkoholen erleidet das rote Alkaliprodukt eine Veränderung seiner Eigenschaften. Suspendiert man das rote Alkaliprodukt in Methylalkohol und läßt bei Zimmertemperatur stehen, so tritt bald Dunkelfärbung ein. Methylalkohol und suspendierter Körper färben sich schließlich tief kirschrot. Sodann beginnt die Abscheidung eines olivgrünen Körpers. Gleichzeitig macht sich ein deutlicher Pyridingeruch bemerkbar. Fast augenblicklich tritt diese Reaktionsfolge beim vorsichtigen Erwärmen ein. Kocht man jedoch längere Zeit oder läßt einige Tage bei Zimmertemperatur stehen, so erfolgt allmählich Aufhellung der Lösung, das olivgrüne Zwischenprodukt geht dabei in einen braungelben Körper über. In derselben Weise, nur langsamer wirken andere Alkohole. So ist z. B. die Veränderung des Alkaliproduktes bei Anwendung von Isobutylalkohol bei Zimmertemperatur erst nach Verlauf einiger Wochen schwach merklich. Leider haben alle auf diese Weise erhaltenen Produkte so wenig charakteristische und gute Eigenschaften, daß es nicht mit völliger Sicherheit gelungen ist, sie zu identifizieren. Sicher ist jedenfalls, daß es nicht die erwarteten Äther der Pseudobase sind. Höchst wahrscheinlich ist das gelbbraune Produkt mit der durch Behandeln des roten Alkaliproduktes mit Aceton erhaltenen gelben Form identisch.

Es wurde nun zunächst das mit Methylalkohol erhaltene amorphe, olivgrüne Pulver untersucht. Es schmilzt unscharf unter völliger Zersetzung bei etwa 172°. Besitzt stark elektrische Eigenschaften. Schon bei einfachem Erwärmen im Wasserbade wandelt es sich in den gelbbraunen Körper um. Ob dieses mit Gewichtsverlust verbunden ist, konnte bei der gleichzeitig beim Erwärmen stets stattfindenden Abspaltung von Pyridin nicht festgestellt werden. Krystallinisch konnte die Substanz nicht erhalten werden. Beim Erwärmen mit Aceton geht es in die gelbe Form des Alkaliproduktes über. In Äthylalkohol ist die Verbindung wie in Methylalkohol unlöslich. Fast unlöslich in Äther. Mit Eisessig übergossen wurde die Substanz braungelb, beim Erwärmen erfolgte dann unter Zersetzung Lösung. Erwärmen mit Benzol bewirkt ebenfalls Umschlag der Farbe von olivgrün in braungelb. In warmem Chloroform wird etwas gelöst, das jedoch durch Benzin als brauner Körper wieder ausfällt. Suspendiert man in Methylalkohol und erwärmt mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure, so tritt Abspaltung von Dinitronaphtylamin ein. Eine Rückverwandlung in das rote Alkaliprodukt ist nicht gelungen, obwohl ich in der alkoholischen Suspension mit Alkali die charakteristische blauviolette Lösung erhielt. Die Analysensubstanz wurde aus analysenreinen Ausgangsmaterialien dargestellt und im luftverdünnten Raume bei Zimmertemperatur getrocknet.

I. 0,1600 gr gaben 18,6 ccm N bis 17° und 747 mm.
II. 0,1206 „ „ 14,1 „ N bei 17° „ 746 „

Berechnet für $C_{15}H_{11}N_3O_5$	Gefunden:	
Mgw. = 313,11	I.	II.
N 13,43	13,29	13,35

Die Verbindung besitzt also allem Anschein nach noch die Zusammensetzung des ursprünglichen Alkaliproduktes.

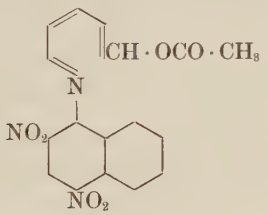
Anders dagegen liegen die Verhältnisse, wenn man die Suspension des roten Alkaliproduktes in Methyl-, Äthyl- oder Isobutylalkohol 1—2 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt. Man gelangt in diesem Falle zu dem schon erwähnten braungelben Körper. Das Filtrat hiervon riecht stark nach Pyridin. Beim Abdunsten gelangt man zu schmierigen Produkten, die auch etwas Dinitronaphtylamin enthalten und durch Nebenreaktionen entstanden sind. Näher untersucht habe ich das auf diese Weise mit Isobutylalkohol erhaltene, gelbbraune Pulver. Es schmolz unscharf bei etwa 170° unter völliger Zersetzung. Es ist sehr schwer löslich in Methyl-, Äthyl- und Isobutylalkohol und Aceton. Unlöslich in Äther und Benzin, fast unlöslich in Chloroform. In heißem Eisessig löst es sich unter Zersetzung. Etwas löslich in Benzol und Toluol. Diese Löslichkeit verschwindet nach dem Erwärmen mit Aceton, ebenso steigt hierdurch der Schmelzpunkt auf etwa 185°. Ein Mischschmelzpunkt der so behandelten Substanz mit der gelben Form des roten Alkaliproduktes ergab keine Depression. In Tetrachloräthan löst sich die gelbbraune Verbindung in der Wärme, kommt dann auch scheinbar mit Alkohol ganz gut als gelbes Pulver mit elektrischen Eigenschaften wieder heraus. Dem Analysenresultate nach scheint aber hierbei doch schon teilweise Zersetzung einzutreten. Es wurde deshalb für die Analyse aus analysenreinen Ausgangsmaterialien Substanz bereitet. Getrocknet wurde im luftverdünnten Raume bei Zimmertemperatur.

I. 0,1634 gr gaben 0,3411 gr CO_2 und 0,0458 gr H_2O.
II. 0,1504 „ „ 0,3082 „ CO_2 „ 0,0408 „ H_2O[1]).
III. 0,1553 „ „ 18,0 ccm N bei 16° und 748 mm.
IV. 0,1671 „ „ 18,6 „ N „ 18° „ 747 mm[1]).

Berechnet für $C_{15}H_{11}N_3O_5$		Gefunden:			
Mgw. = 313,11		I.	II.	III.	IV.
C	57,48	56,93	55,89	—	—
H	3,54	3,14	2,97	—	—
N	13,43	—	—	13,33	12,68

Die Verbindung hat also in der Tat die Zusammensetzung des roten Alkaliproduktes, entspricht also allem Anscheine nach ebenfalls der gelben Form des Alkaliproduktes. Verhält sich auch Alkali und Salzsäure gegenüber genau wie diese. Eine Rückverwandlung in die rote Verbindung ist auch hier nicht gelungen.

Acetylverbindung des roten Alkaliproduktes.



Bringt man das normale rote Alkaliprodukt durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in Lösung, so scheidet diese beim Erkalten die Acetylverbindung desselben als gelben Körper aus. In den bisher untersuchten

1) Die zur Analyse verwandte Substanz wurde aus Tetrachloräthan-Alkohol umgefällt.

Reihen ist eine derartige Reaktion noch nie beobachtet worden. Das Alkaliprodukt des Dinitrophenylpyridiniumchlorids wird sogar zur Reinigung aus Essigsäureanhydrid umkrystallisiert[1]).

2,5 gr rotes Alkaliprodukt wurden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid bis zur Lösung erwärmt. Hierbei entsteht eine tief dunkelbraune Lösung, aus der sich beim Stehen 1,1 gr gelbe Acetylverbindung ausscheidet. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser und Äther. Sehr schwer löslich in heißem Methyl- und Äthylalkohol. Durch Erwärmen mit Eisessig wird sie teilweise zersetzt, aus der Lösung kommt mit Wasser unreines Dinitronaphtylamin heraus. Leicht löslich ist die Verbindung in heißem Essigsäureanhydrid, aus dem sie sich auch umkrystallisieren läßt. Jedoch muß, nachdem man zunächst mit etwas Essigsäureanhydrid ausgewaschen hat, letzteres durch sorgfältiges Nachwaschen mit Äther völlig entfernt werden, da sonst beim Trocknen leicht Verschmieren eintreten kann. Die so gereinigte gelbe Verbindung (gelbes Pulver) schmilzt bei 166/167° unter Zersetzung. Zur Analyse wurden im luftverdünnten Raume bei Zimmertemperatur getrocknet.

I. 0,1632 gr gaben 0,3455 gr CO_2 und 0,0584 gr H_2O.
II. 0,1602 „ „ 16,4 ccm N bei 18° und 755 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{13}N_3O_6$		Gefunden:	
Mgw. = 355,13		I.	II.
C	57,44	57,74	—
H	3,69	4,00	—
N	11,83	—	11,77

1) A. 333, 303.

Aus mißfarbig rotem Alkaliprodukt[1]) wurde mit Essigsäureanhydrid keine Acetylverbindung erhalten. Die Bildung der gelben Acetylverbindung beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ist also ein Kriterium für die einwandfreie Beschaffenheit des roten Alkaliproduktes.

Mit Alkali läßt sich die Acetylverbindung wieder zu dem roten Alkaliprodukt verseifen. Zu diesem Zweck suspendiert man etwas von der Verbindung in Alkohol, bei Zusatz von Alkali entsteht dann die charakteristische blauviolette Lösung, deren Bildung man durch gelindes Erwärmen beschleunigen kann. Beim Ansäuern der dann schnell wieder abgekühlten Lösung fällt das normale rote Alkaliprodukt aus.

In methylalkoholischer Suspension der Acetylverbindung erfolgt unter dem Einfluß einiger Tropfen konzentrierter Salzsäure schon in der Kälte glatte Abspaltung von Dinitronaphtylamin. Leider konnten auch hier für den fraglichen Aldehydalkohol keine näheren Anhaltspunkte gewonnen werden, da, wie es scheint, durch den Einfluß der Salzsäure auch die Acetylgruppe wieder abgesprengt wird. Setzt man z. B. zu der Suspension der Acetylverbindung in Eisessig einen Tropfen konzentrierte Salzsäure, so erfolgt zunächst Lösung unter Rotfärbung, darauf Abscheidung eines roten Körpers, der als einzig faßbares Spaltprodukt Dinitronaphtylamin lieferte. Bei den Isolationsversuchen des Aldehyds traten wieder die bekannten Schmieren auf.

---

1) Hiermit ist das in wässriger Lösung dargestellte Alkaliprodukt gemeint, das beim Trocknen mißfarbig geworden ist.

Benzoylverbindung des roten Alkaliproduktes.

$C_{10}H_5(NO_2)_2C_5H_5N \cdot OCO \cdot C_6H_5$

Es wurde zunächst versucht die Verbindung auf dem analogen Wege wie die Acetylverbindung darzustellen. Zu diesem Zweck wurde Benzoësäureanhydrid im Wasserbade geschmolzen, und in die Schmelze nach und nach das rote Alkaliprodukt, das sich auch darin auflöste, eingetragen. Aus der braunen Schmelze schied sich beim Erkalten ein gelber Körper ab, der mit Äther ausgezogen wurde. Durch Behandeln mit Alkali konnte er wieder in die rote Verbindung übergeführt werden. Die auf diese Weise erhaltene Benzoylverbindung war leider nicht sehr rein, was bei ihrer schweren Löslichkeit in allen Krystallisationsmitteln diese Methode unbrauchbar machte. Auch läßt sie sich nur bei kleinen Ansätzen durchführen, während größere Ansätze ohne Erfolg verschmieren. Besser erhält man die Benzoylverbindung, wenn man sie mit Benzoylchlorid aus der blauvioletten alkoholisch-alkalischen Lösung des Dinitronaphtylpyridiniumchlorids ausschüttelt. In der wässrigen Lösung verschmiert das Reaktionsprodukt. Die gelbe Benzoylverbindung des roten Alkaliproduktes ist in allen Lösungsmitteln sehr schwer- resp. unlöslich, mit Ausnahme von Essigsäureanhydrid, indem sie sich beim Kochen löst. Dieses kommt aber im vorliegenden Fall als Krystallisationsmittel nicht in Frage, da hier die Möglichkeit der Verdrängung des Benzoylrestes durch den Acetylrest vorliegt. Die Analysensubstanz wurde aus analysenreinen Materialien nach folgender Vorschrift dargestellt.

1 gr Dinitronaphtylpyridiniumchlorid wurde in 60 ccm Alkohol gelöst, 5 ccm einer 5%igen Natrium-

äthylatlösung hinzugefügt, und darauf die blauviolette Lösung mit 1 ccm Benzoylchlorid versetzt. Sodann wird gut durchgeschüttelt. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung des gelben Reaktionsproduktes. Nach etwa 10 Minuten ist die Reaktion beendet. Das Reaktionsprodukt macht jetzt noch einen sehr klebrigen Eindruck und läßt sich nur schlecht absaugen. Nach dem Absaugen wird es zunächst gut mit Alkohol gewaschen, sodann wäscht man mit Wasser das bei der Reaktion gebildete Kochsalz völlig aus. Das so behandelte Produkt wird nun zur Entfernung der noch in geringer Menge vorhandenen klebrigen Verunreinigungen in ca. 200 ccm Alkohol suspendiert und ausgekocht. Hierauf wird noch heiß abgesaugt und dann gut mit Alkohol nachgewaschen. Zum Schluß wird durch Waschen mit Äther getrocknet. Man erhält so 0.5—0.6 gr eines fahlgelben, immer noch schwach klebrigen Pulvers, das bei etwa 168° zu sintern beginnt und bei etwa 177° unscharf unter Zersetzung schmilzt. Zur Analyse wurde im luftverdünnten Raume bei Zimmertemperatur getrocknet

I. 0,1364 gr gaben 0,3117 gr CO_2 und 0,0472 gr H_2O.
II. 0,1684 „ „ 0,3873 „ CO_2 „ 0,0587 „ H_2O.
III. 0,1552 „ „ 13,5 ccm N bei 19° und 743 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{15}N_3O_6$		Gefunden:		
Mgw. = 417,15		I.	II.	III.
C	63,29	62,32	62,72	—
H	3,63	3,87	3,90	—
N	10,08	—	—	9,81

Mit Alkali läßt sich die Verbindung ebenfalls zu dem ursprünglichen roten Alkaliprodukt verseifen.

Auch die Abspaltung von Dinitronaphtylamin in methylalkoholischer Suspension findet unter dem Ein-

fluß einiger Tropfen konzentrierter Salzsäure glatt in der Kälte statt. Bei den Versuchen, den fraglichen Aldehydalkohol in Form seiner Benzoylverbindung zu isolieren — durch Ausziehen des vom Dinitronaphtylamin befreiten Filtrats mit Äther —, wurden nur gelbliche Öltropfen von Benzoësäuremethylester erhalten. Es erfolgt also auch hier gleichzeitig eine Absprengung des Benzoylrestes. Dieselbe Spaltung tritt ebenfalls ein, wenn man bei der Darstellung der Verbindung zuviel überschüssiges Benzoylchlorid anwendet und längere Zeit stehen läßt.

Kleine Versuche, durch die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf das rote Alkaliprodukt zu der Phtaloylverbindung zu gelangen, führten zu wenig charakteristischen Produkten und wurden deshalb aufgegeben.

Carbäthoxyverbindung des roten Alkaliproduktes.

$$C_{10}H_5(NO_2)_2C_5H_5N \cdot OCOOC_2H_5 \quad (XI)$$

Diese erhält man durch die Einwirkung von Chlorkohlensäureäthylester auf die alkalische Lösung des Dinitronaphtylpyridiniumchlorids.

1 gr Pyridiniumsalz wurde in 20 ccm Alkohol gelöst, die Lösung mit 5 ccm einer 5%igen Natriumäthylatlösung versetzt. Sodann wurde unter ständigem Umschwenken 1 ccm Chlorkohlensauresäthyl, das mit 1 ccm Alkohol verdünnt war, hinzugefügt. Es schied sich sofort ein zunächst rosafarbiger Niederschlag aus, der aber sehr schnell gelb wurde. Er wurde abgesaugt und in der üblichen Weise mit Alkohol, Wasser und Äther gewaschen. Zur Reinigung wurde sodann mit wenig Aceton ausgekocht. Man erhält so 0,5 gr

eines gelben Pulvers, das in Methylalkohol fast unlöslich ist. Sehr schwer löslich in heißem Aceton und schwer löslich in Alkohol. In warmem Eisessig löst es sich unter teilweiser Abspaltung von Dinitronaphtylamin auf. Aus viel Alkohol krystallisiert die Substanz beim Erkalten in gelben, warzenförmigen Krystallen, die bei 165° zu sintern beginnen und bei etwa 176° unter plötzlicher Zersetzung schmelzen. Zur Analyse wurde aus heißem Aceton-Methylalkohol umkrystallisiert. Citronengelbe, kleine glitzernde Prismen, die bei etwa 178° unter plötzlicher Zersetzung schmelzen. Getrocknet wurde im luftverdünnten Raume bei Zimmertemperatur.

I. 0,1622 gr gaben 0,3339 gr CO_2 und 0,0602 gr H_2O.
II. 0,2165 „ „ 21,0 ccm N bei 22° und 748 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{15}N_3O_7$		Gefunden:	
Mgw. = 385,15		I.	II.
C	56,08	56,14	—
H	3,93	4,15	—
N	10,91	—	10,87

Mit Alkali läßt sich die Verbindung wieder zum roten Alkaliprodukt verseifen. Mit Salzsäure in methylalkoholischer Suspension versetzt, spaltet die Carbäthoxyverbindung auch schon bei Zimmertemperatur Dinitronaphtylamin ab. Abgesehen von dem Auftreten des bekannten zimmtartigen Geruches konnten auch hier keine weiteren Anhaltspunkte für die Existenz des fraglichen Aldehyds gewonnen werden. Alle Isolationsversuche führten zu den teerigen Schmieren. Auch die Anwendung von Ameisensäure verlief ergebnislos. Spaltversuche mit Brom, die in einer Suspension in Äther oder Chloroform ausgeführt

wurden, führten neben Dinitronaphtylamin zu gelben öligen Produkten.

Durch die Einwirkung von Anilin auf die Carbäthoxyverbindung entstand unter Abspaltung von Dinitronaphtylamin in der üblichen Weise das rote salzsaure Salz des Dianilids des fraglichen Aldehydalkohols. Die Spaltung verläuft also unter gleichzeitiger Abspaltung der Carbäthoxygruppe genau wie bei der Behandlung des roten Alkaliproduktes mit Anilin. Versuche, die Carbäthoxyverbindung durch direkte Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf das rote Alkaliprodukt zu erhalten, lieferten unter allen Bedingungen stets nur Dinitronaphtylamin[1]).

---

1) Carbäthoxyverbindung des roten Alkaliproduktes des Dinitrophenylpyridiniumchlorids.

$$C_6H_3(NO_2)_2C_5H_5N \cdot OCOOC_2H_5$$

Zum Vergleich wurde anschließend hieran auch die Einwirkung des Chlorkohlensaurenäthyls auf die alkalische Lösung des Dinitrophenylpyridiniumchlorids untersucht. Die Abweichung in dieser Reihe besteht darin, daß hier das rote Alkaliprodukt selbst als Hauptprodukt auftritt, während die gewünschte Carbaethoxyverbindung nur in geringer Menge als Nebenprodukt entsteht.

1 gr Dinitrophenylpyridiniumchlorid wurde in 20 ccm Alkohol gelöst und in der üblichen Weise der Einwirkung des Chlorkohlensäureesters ausgesetzt. Nach Zusatz des letzteren entstand sofort ein dunkelroter Niederschlag, der abgesaugt und mit Alkohol und Wasser gewaschen wurde. Nach dem Abpressen auf Ton wurde mit wenig Aceton erwärmt. Man erhält so das rote Alkaliprodukt des Dinitrophenylpyridiniumchlorids in schön krystallinem Zustande in einer Ausbeute von 0,5 gr. Das alkoholische Filtrat vom Rohprodukt wurde mit viel Wasser versetzt. Beim Stehen über Nacht schied die Lösung 0,35 gr Carbäthoxyverbindung in Form

Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Dinitronaphtylpyridiniumchlorid und auf das rote Alkaliprodukt.

Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Dinitronaphtylpyridiniumchlorid führt stets zu dem schwarzen Phenylhydrazid. 1 gr Pyridiniumsalz wurde in 20 ccm Alkohol gelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt mit mit 1 ccm Phenylhydrazin, das mit einigen ccm Alkohol verdünnt war, versetzt. Es trat sofort tiefe Dunkelfärbung ein, verbunden mit der Abscheidung des schwarzen Reaktionsproduktes. Nach dem völligen Erkalten wurde abgesaugt und zur Entfernung des überschüssigen Phenylhydrazins zunächst mit heißem Alkohol, darauf mit heißem, etwas salzsäurehaltigem

---

kleiner, glitzernder, gelber Krystalle aus. Sie ist löslich in Alkohol und Eisessig. Durch Zusatz von Wasser zu der Eisessiglösung erhält man die Verbindung als kleine hellgelbe Prismen. Am besten krystallisiert man aus Alkohol eventuell unter Zusatz von etwas Tierkohle um. Gelbe, glitzernde Schüppchen, die bei etwa 166° unter Zersetzung schmelzen. Zur Analyse wurde im luftverdünnten Raum bei Zimmertemperatur getrocknet.

0,1228 gr gaben 14,1 ccm N bei 23° und 742 mm

Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3O_7$	Gefunden:
Mgw. = 335,13 N 12,54	12,70

In ihrem Verhalten gegen Alkali und Salzsäure gleicht sie vollkommen der Verbindung der Dinitronaphtylreihe. Durch direkte Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf das rote Alkaliprodukt konnte die Verbindung ebenfalls nicht erhalten werden.

Wasser und zum Schluß mit Alkohol-Äther gewaschen. Ausbeute: 1 gr. Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, in Alkohol fast unlöslich. In Aceton ist sie auch in der Wärme nur sehr schwer löslich. Sie konnte aus keinem Lösungsmittel umkrystallisiert werden. Die Analysensubstanz wurde aus analysenreinen Materialien dargestellt. Fein krystallinisches schwarzes Pulver, das bei etwa 138° unter plötzlicher Zersetzung schmilzt. Zur Analyse wurde im luftverdünnten Raum bei Zimmertemperatur getrocknet.

I. 0,1638 gr gaben 0,3708 gr CO_2 und 0,0628 gr H_2O.
II. 0,2171 „ „ 0,4974 „ CO_2[1]).
III. 0,1593 „ „ 24,6 ccm N bei 19° und 745 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{17}N_5O_4$		Gefunden:		
Mgw. = 403,18		I.	II.	III.
C	62,49	61,74	62,49	—
H	4,25	4,29	—	—
N	17,39	—	—	17,46

Das Phenylhydrazid entsteht auch schon bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf das rote Alkaliprodukt in der Kälte. In alkoholischem Alkali löst es sich mit dunkelbrauner Farbe.

Mit alkoholischer Salzsäure erwärmt, erfolgt Spaltung in Dinitronaphtylamin und Anilinopyridiniumchlorid. Der Verlauf der Spaltung war aber trotz verschiedener Abänderungen der Versuchsbedingungen ein sehr ungünstiger. Das abgespaltene Dinitronaphtylamin war sehr unrein, und die Ausbeute an Anilinopyridiniumsalz verschwindend klein. Zur Hauptsache entstanden stets neben dem Dinitronaphtylamin

1) Hier wurde auf nassem Wege nach *Messinger* mit der Verbesserung von *Fritsch* verbrannt. A. 294, 79.

schwarze, harzige Produkte, die auf die gleichzeitige Absprengung des Phenylhydrazinrestes hindeuten, was ja dann unbedingt wieder zu den unerquicklichen Schmieren des Aldehyds führen muß[1]). Diese Beobachtung gleicht ganz der von *Weißpfennig*[2]) gemachten Erfahrung bei der Spaltung des Phenylhydrazids des Dinitrophenylpyridiniumchlorids. Nur, daß im vorliegenden Falle die Reaktion noch schlechter in der erwünschten Richtung verläuft.

Einwirkung von Semikarbazidchlorhydrat auf die alkalische Lösung des Dinitronaphtylpyridiniumchlorids und auf das rote Alkaliprodukt.

Ein sicher einheitliches, dem Phenylhydrazid entsprechendes Produkt konnte, wie schon im allgemeinen Teile näher erörtert wurde, nicht erhalten werden, obgleich die Reaktion mit dem Semikarbazid sehr leicht eintritt.

1 gr Pyridiniumsalz wurde in 50 ccm Alkohol gelöst und mit 5 ccm 5%iger Natriumäthylatlösung versetzt. Hierauf wurde unter ständigem Umschwenken eine Lösung von 0,5 gr Semikarbazidchlorhydrat in 2,5 ccm Wasser hinzugefügt. Die blauviolette Farbe der Lösung schlägt dann sehr bald in braunrot um. Nach 2—5 Minuten wurde mit Salzsäure (1 Teil konzentrierte Salzsäure und 1 Teil Alkohol) unter Vermeidung eines zu großen Säureüberschusses an-

1) Die Hauptreaktion verläuft hier also ähnlich den Spaltungen der Acetyl-, Benzoyl- und Carbäthoxyverbindung des roten Alkaliproduktes.

2) Dissert. *Weißpfennig*. Marburg 1911. S. 57 Anmerkung.

gesäuert. Es fiel zunächst ein schwach gequollener braunroter Niederschlag, der aber nach kurzem Stehen unter Dunkelfärbung krystallinisch wurde und sich zu Boden setzte. Jetzt wurde abgesaugt und in der üblichen Weise zunächst mit Alkohol und Wasser und zum Schluß mit Alkohol-Äther gewaschen. Ausbeute: 0,7—0,8 gr einer braunschwarzen sammetartigen Verbindung, die bei 175/176° unter völliger Zersetzung schmolz. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Chloroform. Sehr schwer löslich in Methyl-, Äthylalkohol und Aceton. In Eisessig löst sie sich unter teilweiser Zersetzung. Eine Reinigung durch Umkrystallisieren gelang nicht. Für die Analyse wurde von analysenreinen Materialien ausgegangen. Es wurde bei Zimmertemperatur im luftverdünnten Raume getrocknet.

I. 0,1480 gr gaben 0,2868 gr CO_2 und 0,0484 gr H_2O.
II. 0,1591 „ „ 27,6 ccm N bei 20° und 744 mm.
III. 0,1683 „ „ 28,8 „ N „ 18° „ 744 „

Berechnet für $C_{32}H_{24}N_{10}O_{11}$ (Formel XV)		Gefunden:		
Mgw. = 724,28		I.	II.	III.
C	53,02	52,85	—	—
H	3.34	3,66	—	—
N	19,34	—	19,49	19,39

Zum Vergleich lasse ich hier die für die anderen möglichen Semikarbazidverbindungen berechneten Zahlen folgen. Normale Semikarbazidverbindung (XIV a).

$C_{16}H_{14}N_6O_5$ Mgw. = 370,17. C 51,87; H 3,81; N 22,71.

Zur Säure verseifte normale Verbindung ($NH_2 \rightarrow\!\!\!\!\rightarrow OH$)

$C_{16}H_{13}N_5O_6$ Mgw. = 371,15. C 51,73; H 3,53; N 18,87.

Ob die Verbindung in der Tat der angenommenen Formel entspricht oder ein Gemisch der verschiedenen möglichen Verbindungen ist, läßt sich nicht entscheiden. In wässrigem und alkoholischem Alkali ist die Verbindung löslich. Aus der tief dunkelbraunen Lösung fällt mit Salzsäure ein stark gequollener, braunroter Niederschlag, der wegen seiner gallertartigen Eigenschaften nicht näher untersucht werden konnte.

Durch die Einwirkung von alkoholischer Salzsäure spaltet die Verbindung Dinitronaphtylamin ab. Das hierbei auftretende zweite Spaltprodukt wurde wegen der schlechten Ausbeute nicht näher untersucht. 1,5 gr Semikarbazidprodukt wurden mit 20 ccm alkoholischer Salzsäure eingeschlossen und 1—2 Stunden im Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde von dem relativ gut ausgeschiedenen Dinitronaphtylamin abfiltriert, der Rest aus dem Filtrat durch Zusatz von Wasser ausgefällt. Die von Dinitronaphtylamin befreite salzsaure Lösung wurde dann vorsichtig auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft. Hierbei entstanden wieder genau wie bei der Spaltung des Phenylhydrazids teerige, unerquickliche Schmieren. Der wässrige Auszug dieser Schmieren gibt mit Alkali einen kirschroten, in Säuren löslichen, geringen Niederschlag, gleichzeitig roch aber auch die alkalische Lösung stark nach Pyridin. Es scheint hier also eine dem Anilinopyridiniumchlorid entsprechende quaternäre Verbindung neben salzsaurem Pyridin entstanden zu sein. Der dunkelbraun gefärbte wässerige Auszug wurde durch Schütteln mit Tierkohle in der Kälte entfärbt. Die so gereinigte Lösung färbte sich beim Eindunsten auf dem Wasserbade wieder dunkel. Der sehr geringe ölige Rückstand wurde sodann im Exisk-

kator völlig getrocknet. Hierauf wurde mit absolutem Alkohol aufgenommen und nach dem Filtrieren das quaternäre Salz durch vorsichtigen Zusatz von Äther wieder ausgefällt. Erst nach mehrfachem Umlösen erhält man die Verbindung in relativ gutem Zustande. Jedoch war die Ausbeute so schlecht, daß an eine nähere Untersuchung des in Spuren auftretenden Produktes nicht zu denken war. Auch hier führt die Hauptreaktion infolge der leichten Absprengung des Semikarbazidrestes zu den unerquicklichen Schmieren des Aldehydalkohols.

Eigentümlich ist, daß zwischen Semikarbazidchlorhydrat und dem roten Alkaliprodukt direkte Einwirkung stattfindet, die zu einem schwarzen salzsäurefreien Produkt führt. 0,5 gr rotes Alkaliprodukt und 0,5 gr Semikarbazidchlorhydrat, beide analysenrein, wurden miteinander fein verrieben und in etwa 20—30 ccm Alkohol suspendiert. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade entstand ein schwarzer Körper. Nach dem Absaugen wurde zunächst mit Alkohol, dann zur Entfernung des überschüssigen Semikarbazidchlorhydrats mit Wasser ausgewaschen und zum Schluß durch Waschen mit Alkohol-Äther getrocknet. Im alkoholischen Filtrat ließ sich mit Wasser eine geringe Menge Dinitronaphtylamin ausfällen. Die schwarze Verbindung schmilzt bei etwa 185° unter stürmischer Zersetzung. Umkrystallisieren war wegen ihrer schweren Löslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln nicht möglich. Das bei einem zweiten Ansatz erhaltene schwarze Produkt schmolz bei etwa 192° unter stürmischer Zersetzung. Das hierfür verwandte rote Alkaliprodukt war vorher aus Chloroform umkrystallisiert. Von

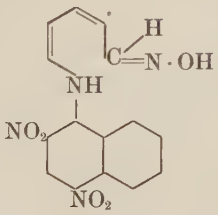
beiden Produkten wurde je eine Stickstoffbestimmung gemacht, zu der im luftverdünnten Raum bei Zimmertemperatur getrocknet wurde.

I. 0,1538 gr gaben 28,3 ccm N bei 18° und 744 mm.
II. 0,1403 „ „ 26,9 ccm N „ 19° „ 744 mm[1]).

Berechnet für Körper XVI $C_{32}H_{25}N_{11}O_{10}$		Gefunden:	
Mgw. = 723,31		I.	II
N	21,30	20,85	21,65

Im übrigen verhält sich die Verbindung genau wie das andere Semikarbazidprodukt. Leider fehlte es auch dieser Verbindung an charakteristischen Eigenschaften, die einen sicheren Schluß auf ihre Konstitution erlaubt hätten.

Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf die alkalische Lösung des Dinitronaphtylpyridiniumchlorids.



Im Gegensatz zu der Einwirkung des Semikarbazids führte die Einwirkung von Hydroxylamin auf die alkalische Lösung des Pyridiniumsalzes zu einem gut charakterisierten Oxim des roten Alkaliproduktes.

1) Für die Darstellung dieser Substanz war das Alkaliprodukt aus Chloroform umkrystallisiert.

2 gr Dinitronaphtylpyridiniumchlorid wurden in 80 ccm Alkohol gelöst und mit 20 ccm einer $^2/_1$ n Natronlauge versetzt. Zu der violetten Lösung setzt man unter Umschwenken eine Lösung von 1 gr Hydroxylaminchlorhydrat in 5 ccm Wasser. Nach 2—3 Minuten wurde die nunmehr rotbraun gefärbte Lösung mit 22 ccm $^2/_1$ n Salzsäure angesäuert. Hierbei fiel ein rotbrauner Niederschlag aus, der schnell krystallinisch wurde und sich gut absetzte[1]). Er wurde abgesaugt und in der üblichen Weise mit Alkohol und Wasser gewaschen und zum Schluß durch Waschen mit Alkohol-Äther getrocknet. Die Mutterlaugen enthielten nur noch sehr wenig Substanz, die auf Zusatz von Wasser ausfiel. Das so gewonnene Rohprodukt läßt sich aus Alkohol umkrystallisieren und schmilzt dann bei 165° unter plötzlicher Zersetzung. Ausbeute: 1,6 gr Oxim. Am besten schüttelt man das Rohprodukt einige Zeit in der Kälte mit etwas Aceton, hierdurch wird es deutlich grob krystallinisch. Braunrote, metallgrün schimmernde Schüppchen, die bei etwa 164° zu sintern beginnen und zwischen 166° und 167° unter stürmischer Zersetzung schmelzen. Die Verbindung ist unlöslich in Chloroform und Benzol, sehr schwer löslich in Alkohol und Aceton. In der Wärme löst sie sich in Tetrachloräthan, woraus sie nach Zusatz von Methylalkohol langsam in glitzernden Schüppchen vom S. P. 163—164° wieder herauskommt. In heißem

1) Läßt man die alkalische, mit Hydroxylaminchlorhydrat versetzte Lösung des Dinitronaphtylpyridiniumchlorids über Nacht stehen, so fällt auf Zusatz von Salzsäure kein Niederschlag mehr aus. Erst nach Zusatz von viel Wasser fällt ein braunes gequollenes Produkt von sehr schlechten Eigenschaften aus.

Eisessig löst sich das Oxim unter Zersetzung, beim Erkalten der Lösung erhält man nur Dinitronaphtylamin. In Alkali löst es sich mit tiefbraunroter Farbe, beim Ansäuren fällt es wieder unverändert aus. Die Analysensubstanz wurde aus analysenreinen Materialien dargestellt. Das Rohprodukt wurde dann kalt 1 Stunde mit 50—100 ccm Aceton zur Reinigung geschüttelt. Dann wurde die völlig krystallinische Substanz abgesaugt, zunächst mit Aceton und hierauf mit Alkohol gewaschen. Getrocknet wurde im luftverdünnten Raum bei Zimmertemperatur.

I. 0,1534 gr gaben 0,3084 gr CO_2 und 0,0535 gr H_2O.
II. 0,1654 „ „ 24,1 ccm N bei 16° und 753 mm.
III. 0,1471 „ „ 21,8 „ N „ 16° „ 751 „

Berechnet für $C_{15}H_{12}N_4O_5$		Gefunden:		
Mgw. = 328,14		I.	II.	III.
C	54,85	54,83	—	—
H	3,69	3,90	—	—
N	17,08	—	16,87	17,11

Unter dem Einfluß von Salzsäure spaltet das Oxim Dinitronaphtylamin ab. Intermediär entsteht hierbei in der Kälte eine schwarze Verbindung, die aber nicht gefaßt werden konnte. 1 gr Oxim des roten Alkaliproduktes wurde in 8 ccm Methylalkohol suspendiert und mit 0,5 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt. In der Kälte bildete sich zunächst ein schwarzes Zwischenprodukt, vielleicht ein salzsaures Salz der Verbindung. Sodann wurde bis zum völligen Umschlag der Farbe in hellgelb auf dem Wasserbade erwärmt und die Lösung nach dem Erkalten in der üblichen Weise durch Zusatz von Wasser von dem abgespaltenen Dinitronaphtylamin befreit. Eine Probe von dem

so erhaltenen Filtrat, die auf einem Uhrglas auf dem Wasserbade eingedampft wurde, färbte sich tief kirschrot. Fixierungsversuche mit Phenylhydrazin und Semikarbazid verliefen durchaus negativ. Aus diesem Grunde entschloß ich mich, das schwach gelbe Filtrat im Vakuumexsikkator bei Zimmertemperatur verdampfen zu lassen. Auch hier trat bald eine tief kirschrote Färbung ein, den Rückstand bildete eine tief kirschrote Schmiere, die in Wasser löslich war. Aus dieser wässrigen Lösung fiel mit Ammoniak ein gallertartiger Niederschlag von tief dunkler Färbung. Kurz, alle Versuche zu faßbaren, guten Verbindungen bei der Spaltung des Oxims zu gelangen, waren auch nach verschiedener Abänderung der Versuchsbedingungen vergeblich. Das einzige angebbare Resultat war, daß die vom Dinitronaphtylamin befreite Lösung ammoniakalische Silberlösung reduzierte. Eine Beobachtung, die meiner Ansicht nach durch das gleichzeitig abgesprengte Hydroxylamin, das in der Lösung in Form seines salzsauren Salzes vorliegt, bedingt ist.

Trägt man das Oxim unter Eiskühlung vorsichtig in Salpetersäure 1,14 ein, so erfolgt unter heftiger Reaktion Lösung. Auf Zusatz von Wasser fällt dann ein gelber, zunächst sehr gut aussehender Niederschlag, der in wässrigem Alkali spielend löslich ist. Leider erfolgte beim Trocknen stets vollständiges Verharzen der Verbindung. Ebenso verschmierte sie in Berührung mit allen Lösungsmitteln. Auch durch Anwendung verschieden konzentrierter Salpetersäure änderte sich die Beständigkeit der Substanz nicht.

Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Oxim führte ebenfalls zu keinem Resultat.

Versetzt man die Suspension des Oxims in Eisessig mit der berechneten Menge feingepulverten Natriumnitrits, so erhält man unter allen Bedingungen Dinitronaphtylamin als einzig fassbares Reaktionsprodukt.

Beim Erhitzen des Oxims mit Anilin in alkoholischer Suspension auf dem Wasserbade erfolgte keine Einwirkung. Wirkten die Verbindungen direkt aufeinander, so war Dinitronaphtylamin das einzig fassbare Spaltprodukt. Ebenso negativ verlief auch die Einwirkung von Methylanilin.

Spaltversuche mit Brom in Chloroform und ätherischer Suspension führten neben Dinitronaphtylamin zu gelblichen, öligen Produkten.

Einwirkung von Natriummethylat und Natriumäthylat auf das Dinitronaphtylpyridiniumchlorid.

Die Einwirkung von Natriummethylat auf das Pyridiniumsalz führt in glatter Reaktion zu dem Methyläther des Dinitronaphtols. Der Reaktionsmechanismus ist im allgemeinen Teile ausführlich erörtert worden.

2 gr Pyridiniumsalz wurden in 20 ccm Methylalkohol gelöst und mit 10 ccm einer 5 %igen Natriummethylatlösung versetzt. Hierdurch nahm die Lösung nicht die charakteristische blauviollete Farbe an, sondern eine tief dunkelrote. Diese tief dunkelrote Lösung blieb einen Tag stehen. Dann wurde mit etwas Wasser verdünnt. Beim Ansäuern mit Salzsäure fiel nun ein fleischfarbiger Körper in einer Ausbeute von 1,3 gr aus, etwa 90 % der Theorie. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurden gelbliche Nadeln vom S. P. 96 °

erhalten. Ein Mischschmelzpunkt mit dem bei 97° schmelzenden Methyläther des Dinitronaphtols zeigte keine Depression; die übrigen Eigenschaften stimmten ebenfalls auch auf diese Verbindung[1]). Der Methyläther kommt auch ohne Säurezusatz aus der dunkelroten Lösung beim Verdünnen mit Wasser nach längerem Stehen heraus. Das bei der Reaktion gleichzeitig freiwerdende Pyridin, das in Form seines salzsauren Salzes im Filtrat vom Dinitronaphtolmethyläther ist, konnte in jedem Fall durch Versetzen des Filtrats mit Alkali deutlich nachgewiesen werden. Zur Analyse wurde im luftverdünnten Raume bei etwa 50° getrocknet.

0,1808 gr gaben 17,6 ccm N bei 18° und 760 mm.

Berechnet für $C_{11}H_8N_2O_5$	Gefunden:
Mgw. = 248,08 N 11,29	11,27

Ganz anders liegen dagegen die Verhältnisse bei der Einwirkung des Natriumäthylats auf das Dinitronaphtylpyridiniumchlorid. Versetzt man die alkoholische Lösung mit einer solchen von Natriumäthylat, so treten zunächst wieder die charakteristischen blauvioletten Zwischenprodukte auf. Säuert man nun gleich nach Zusatz des Äthylats an, so erhält man, wie schon an anderer Stelle gezeigt wurde, in guter Ausbeute das rote Alkaliprodukt. Bei einem Ansatz von 2 gr Pyridiniumsalz wurde nun das alkoholische Filtrat vom roten Alkaliprodukt am Abzug eingedunstet. Den Rückstand bildeten braune, schmutzige Nädelchen, die auf Ton abgepreßt und aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert wurden.

1) B. 41, 3938.

Aus Ligroin gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 88°. Die Verbindung ist identisch mit dem Äthyläther des Dinitronaphtols. Ausbeute: 0,15 gr. In dieser Richtung verläuft die Reaktion bei der Einwirkung des Äthylats, also nur in ganz untergeordnetem Maße.

Ein ganz anderes Produkt entsteht dagegen, wenn man das Äthylat ein bis zwei Tage einwirken läßt. 2 gr Dinitronaphtylpyridiniumchlorid wurden in 40 ccm Alkohol gelöst mit 10 ccm einer 5 %igen Äthylatlösung versetzt und 1½ Tag stehen gelassen. Nach dieser Zeit fiel beim Ansäuern ein braunroter Körper, der in der üblichen Weise gewaschen und getrocknet wurde. Der Körper machte einen durchaus krystallinischen und guten Eindruck. Ausbeute 1,1 gr. Aus dem alkoholischen Filtrat konnte 0,4 gr Äthyläther des Dinitronaphtols isoliert werden. Die braunrote Verbindung ließ sich aus keinem Lösungsmittel umkrystallisieren. Wohl war sie in Aceton mit tief dunkler Farbe löslich, aus der Lösung fiel auch mit Wasser ein hellrot fleischfarbiger Niederschlag, der aber so gequollen war, daß an ein Auswaschen nicht zu denken war. Aus diesem Grunde wurde die Analysensubstanz aus analysenreinen Materialien dargestellt. Die so erhaltene braunrote Verbindung hatte keinen Schmelzpunkt. Sie beginnt bei 150° zu sintern und geht bis 260° in eine koksartige Masse über, die nicht schmilzt. Erhitzt man die Verbindung im Röhrchen über freier Flamme, so erfolgt Verpuffen unter Auftreten von gelben Dämpfen und Zurücklassung einer koksartigen Masse. Zur Analyse wurde im luftverdünnten Raume bei Zimmertemperatur getrocknet. Merkwürdig ist der dauernde Gewichtsverlust beim

Trocknen; erst nach einer Reihe von Tagen tritt Gewichtskonstanz ein.

I. 0,1675 gr gaben 0,3322 gr CO_2 und 0,0583 gr H_2O.
II. 0,1655 „ „ 18,0 ccm N bei 16° und 746 mm.

Gefunden:	I.	II.
C	54,09	—
H	3,90	—
N	—	12,47

Die Berechnung der atomistischen Formel ergab die Werte C 15,18; H 13,02; N 3; O 6,21. Daraus folgt die empirische Formel $C_{15}H_{13}N_3O_6 = C_{15}H_{11}N_3O_5 + H_2O$ = rotes Alkaliprodukt + 1 Mol Wasser.

Berechnet für $C_{15}H_{13}N_3O_6$

Mgw. = 331,13	
C	54,36
H	3,96
N	12,69

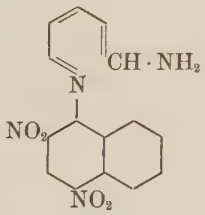
In wässrigem Alkali ist die Verbindung mit dunkelbrauner Farbe löslich, durch Säuren wird sie wieder gefällt. Durch Einwirkung von salzsäurehaltigem Methylalkohol wird nur schwer beim Kochen am Rückflußkühler sehr unreines Dinitronaphtylamin abgespalten. Die Spaltung ist absolut keine glatte, es entstehen braune, unerquickliche Nebenprodukte. Ob in der Verbindung überhaupt eine reine einheitliche Substanz vorliegt, und welche Konstitution derselben wirklich zukommt, ließ sich infolge der wenig charakterisierten Eigenschaften der Verbindung nicht entscheiden.

Einwirkung von Ammoniak und aliphatischen Aminen auf das Dinitronaphtylpyridiniumchlorid.

a) Ammoniakprodukt und Umwandlungsprodukte.

Die Einwirkung von Ammoniak auf die wässrige Lösung des Dinitronaphtylpyridiniumchlorids führt zunächst zu den tief blauvioletten Zwischenprodukten, die durch Säure in das normale rote Alkaliprodukt übergehen. Im Gegensatz hierzu führt die Reaktion in alkoholischer Lösung zu einer dem Alkaliprodukt entsprechenden Verbindung, die aber statt einer Hydroxylgruppe eine Aminogruppe enthält.

$$C_{10}H_5(NO_2)_2NC_5H_5 \cdot Cl + NH_3 = HCl + C_{10}H_5(NO_2)_2NC_5H_5 \cdot NH_2$$



2 gr Dinitronaphtylpyridiniumchlorid wurden in 100 ccm Methylalkohol gelöst, und dann mit 4 ccm wässrigen 25 %igen Ammoniak, das zuvor mit einigen ccm Methylalkohol verdünnt war, versetzt. Die Lösung färbt sich dann zunächst braunrot und scheidet nach sehr kurzer Zeit das braunviolette Reaktionsprodukt aus. Nach einigem Stehen wurde das durchaus krystallinische Reaktionsprodukt abgesaugt und zunächst mit Methylalkohol, dann zur Entfernung des gebildeten Ammoniumchlorids mit Wasser gut ausgewaschen.

Zum Schluße wurde durch Waschen mit Alkohol-Äther getrocknet. Ausbeute: 1,7 gr. Braunviolette Verbindung mit Bronzeschimmer, die bei 143° unter Zersetzung schmilzt. In allen Lösungsmitteln sehr schwer lösliche Verbindung, abgesehen von Aceton und Eisessig. Jedoch verändern letzte die Eigenschaften. Die Analysensubstanz wurde daher aus analysenreinen Ausgangsmaterialien gewonnen. Getrocknet wurde im luftverdünnten Raume bei Zimmertemperatur.

I. 0,1786 gr gaben 0,3802 gr CO_2 und 0,0652 gr H_2O.
II. 0,1667 „ „ 0,3545 „ CO_2 „ 0,0628 „ H_2O.
III. 0,1641 „ „ 0,3463 „ CO_2 „ 0,0589 „ H_2O.
IV. 0,1756 „ „ 27,5 cm N bei 15° und 738 mm.
V. 0,1716 „ „ 27,4 „ N „ 18° „ 728 „
VI. 0,1810 „ „ 28,4 „ N „ 18° „ 747 „

Berechnet für $C_{15}H_{12}N_4O_4$
Mgw. = 312,14

C	57,67
H	3,88
N	17,95

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	58,06	58,00	57,55	—	—	—
H	4,09	4,22	4,02	—	—	—
N	—	—	—	17,83	17,72	17,85

Alkali macht aus der Verbindung unter Entstehung mißfarbiger Produkte Ammoniak frei. Ebenso entweicht dieses beim Erwärmen neben Pyridin.

Mit Phenylhydrazin reagiert das Ammoniakprodukt unter Bildung des schwarzen Phenylhydrazids. Die Einwirkung von Anilin führt entsprechend der

Einwirkung auf das rote Alkaliprodukt leicht unter Abspaltung von Dinitronaphtylamin in der normalen Weise zu dem Zinckeschen Dianilid.

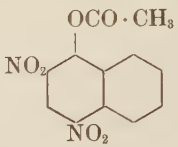
Spaltungen des Ammoniakproduktes.

Wie schon im allgemeinen Teile eingehend erörtert wurde, kann das Ammoniakprodukt in zwei verschiedenen Richtungen Spaltung erleiden. Bei dem einen Reaktionsverlauf entstehen Derivate des Dinitronaphtols, bei dem anderen Dinitronaphtylamin als Abspaltungsprodukte. An dieser Stelle lasse ich mit dem Hinweis auf den allgemeinen Teil nur die experimentellen Daten folgen.

Die Einwirkung von Eisessig in der Wärme auf das Ammoniakprodukt führt schon bei Gegenwart von Spuren des Eisessigs zu dem roten Naphtolderivat des Pyridiniumsalzes (Körper II). Am besten verläuft die Spaltung in alkoholischer Suspension. 2 gr Ammoniakprodukt wurden in 40 ccm Alkohol suspendiert und mit 2 ccm Eisessig versetzt. Beim Aufkochen erfolgte teilweise Lösung unter Dunkelfärbung. Nach kurzer Zeit begann dann die Abscheidung des in glitzernden carminroten Nadeln auskrystallisierenden Naphtolderivates. Zur Vollendung der Reaktion wurde dann noch etwa ¼ Stunde am Rückflußkühler gekocht. Ausbeute: 1,2 gr. Beim Eindampfen des Filtrats vom ausgeschiedenen Naphtolderivat erhielt ich noch 0,55 gr Ammoniumsalz des Dinitronaptols in organgegelben krystallisierten Nadeln.

Ähnlich verläuft auch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid. An Stelle der gewünschten Acetyl-

verbindung des Ammoniakproduktes entstand in glatter Reaktion die Acetylverbindung des Dinitronaphtols.



1 gr Ammoniakprodukt wurden mit 3 ccm Essigsäureanhydrid bis zur völligen Lösung gekocht. Die Farbe der Lösung hellte sich hierbei auf. Beim Erkalten krystallisierte die Acetylverbindung des Dinitronaphtols in einer Ausbeute von 0,7 gr aus. Aus Alkohol, in dem sie in der Wärme löslich ist, erhielt ich die Verbindung in Form gelblicher, glitzernder Blättchen. Zur Analyse wurde aus Eisessig-Wasser umkrystallisiert. Schwach gelbe krystallisierte Verbindung, die bei 138—139° schmilzt. Sie ist identisch mit der Acetylverbindung des Dinitronaphtols, die durch Erwärmen von Dinitronaphtol mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat erhalten wurde. Zur Analyse wurde im luftverdünnten Raum bei 50—60° getrocknet.

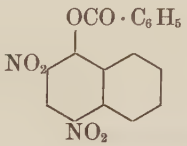
0,1637 gr gaben 14,3 ccm N bei 16° und 755 mm.

Berechnet für $C_{12}H_8N_2O_6$	Gefunden:
Mgw. = 276,08 N 10,15	10,14

Versuche durch Einwirkung von Benzaldehyd auf das Ammoniakprodukt zu einer Schiffschen Base zu gelangen, verliefen in dieser Richtung wegen der zu leicht erfolgenden Ammoniakabspaltung aus dem Produkt ergebnislos. Sie führten aber, da

zunächst mit etwas benzoësäurehaltigem Benzaldehyd gearbeitet wurde, zur Auffindung der Reaktion zwischen Benzoësäure und dem Ammoniakprodukt. Erwärmt man das Ammoniakprodukt direkt mit chemisch reinem Benzaldehyd „Kahlbaum", so entsteht eine dunkelgelbe Lösung aus der sich beim Erkalten rote Nädelchen von Dinitronaphtylpyridiniumdinitronaphtylat abscheiden. Die Einwirkung auf die alkoholische oder benzolische Suspension verlief resultatlos unter Bildung wenig erquicklicher Produkte, gleichzeitig machte sich Ammoniakabspaltung deutlich bemerkbar.

Das eigentümlichste Verhalten zeigt entschieden das Ammoniakprodukt gegen Benzoësäure, indem hier die Benzoylverbindung des Dinitronaphtols als Endprodukt der Reaktion resultiert.



1 gr Ammoniakprodukt wurde in 40 ccm Alkohol suspendiert und mit 0,5 gr Benzoësäure versetzt. Sodann wurde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler bis zur völligen Umsetzung, d. h. bis zur Aufhellung der Farbe der Lösung in gelb, gekocht. Nach dem Erkalten wurde das in schönen, bräunlichen, glitzernden Nädelchen ausgeschiedene Rohprodukt abgesaugt und mit etwas Alkohol gewaschen. Ausbeute 0,6 gr d. i. 55% der Theorie. In dem Filtrat vom Rohprodukt war deutlich der Geruch des freien abgespaltenen Pyridins wahrzunehmen. Nach Zusatz

von Alkali machte sich auch das abgespaltene Ammoniak deutlich bemerkbar. Neben der Benzoylverbindung des Dinitronaphtols enthielten die Mutterlaugen auch noch etwas Dinitronaphtol. Die Benzoylverbindung wurde aus Alkohol, in dem sie schwer löslich ist, umkrystallisiert. Schwach gelbliche, glitzernde Nädelchen von S. P. 174°. Zur Analyse wurde im luftverdünnten Raume bei etwa 90—100° getrocknet.

0,1852 gr gaben 13,6 ccm N bei 18° und 747 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{10}N_2O_6$	Gefunden:
Mgw. = 338,10 N 8,29	8,35

Durch Erwärmen mit Alkali in alkoholischer Lösung wurde die Verbindung zum Dinitronaphtol verseift. Ein Versuch, die Benzoylverbindung des Dinitronaphtols durch Erwärmen von Benzoësäure und Dinitronaphtol in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Pyridin herzustellen, verlief negativ, spricht also für die im allgemeinen Teil angenommene Auffassung des Reaktionsmechanismus. Wohl aber wurde dieselbe Benzoylverbindung beim Zusammenschmelzen von Benzoësäureanhydrid und Dinitronaphtol unter Zusatz eines Tropfens konzentrierter Schwefelsäure erhalten.

Im Gegensatz zu den organischen Säuren bilden die stärkeren Mineralsäuren mit dem Amoniakprodukt zunächst in der Kälte wohl charakterisierte Salze, die sich erst beim Erwärmen unter Abspaltung von Dinitronaphtylamin zersetzen. Dargestellt und näher untersucht wurden nur das salzsaure und salpetersaure Salz des Ammoniakproduktes. Von beiden ist das salpetersaure Salz das beständigere.

Das analysenreine salzsaure Salz wurde nach folgender Vorschrift dargestellt. 0,5 gr analysenreines Ammoniakprodukt wurden sorgfältig in 100 ccm Alkohol suspendiert und sodann mit 1 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt. Es erfolgte sofort unter Bildung des Salzes Lösung mit roter Farbe. Diese wurde ohne Verzug schnell durch ein Filter gesaugt. Im Filtrat schied sich dann das salzsaure Salz des Ammoniakproduktes in Form goldig-orangeschimmernder Blättchen ab. Nach einigem Stehen wurde abgesaugt und mit etwas salzsäurehaltigem Alkohol gewaschen. Getrocknet wurde im Kaliexsikkator bei Zimmertemperatur.

0,1926 gr gaben 0,0793 gr Ag Cl.

Berechnet für $C_{15}H_{13}N_4O_4Cl$	Gefunden:
Mgw. = 348,61 Cl 10,17	10,19

Das Salz schmilzt sehr unscharf unter Zersetzung bei etwa 95°. Es ist in salzsäurehaltigem Wasser löslich. In salzsäurehaltigem Methylalkohol ist die Löslichkeit größer als in salzsäurehaltigem Äthylalkohol. Die Lösungsmittel müssen stets salzsäurehaltig sein, da sonst Hydrolyse in Salzsäure und ursprüngliches Ammoniakprodukt erfolgt. Beim Erwärmen der Lösung wird Dinitronaphtylamin abgespalten. Mit Quecksilberchlorid bildet das salzsaure Salz des Ammoniakproduktes ein gelbrotes Quecksilberdoppelsalz, das bei etwa 98° zu sintern beginnt und bei 195° geschmolzen ist. Platinchlorid fällt aus der Lösung des salzsauren Salzes ein rotes, krystallinisches Platindoppelsalz. Versuche, durch die Einwirkung von Acetyl- und Benzoylchlorid auf das Ammoniakprodukt

zu einer Acetyl- resp. Benzoylverbindung desselben zu gelangen, führten stets zum salzsauren Salz des Ammoniakproduktes.

Das salpetersaure Salz wurde durch Suspendieren des analysenreinen Ammoniakproduktes in Alkohol unter Zusatz von verdünnter Salpetersäure erhalten. Man läßt unter häufigem Durchrühren einige Stunden stehen und saugt erst dann das schön rote, salpetersaure Salz ab. Es schmilzt unscharf bei etwa 105° und ist schwerer löslich und beständiger als das salzsaure Salz. Zur Analyse wurde im Kaliexsikkator bei Zimmertemperatur getrocknet.

0,1762 gr gaben 29,3 ccm N bei 21° und 746 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{18}N_5O_7$	Gefunden:
Mgw. = 375,16 N 18,67	18,67

Diazotierungsversuche des Ammoniakproduktes in verdünnt schwefelsauerer Suspension mit der berechneten Menge Natriumnitrit lieferten unter allen Versuchsbedingungen, selbst bei der Einwirkung unter 0°, stets direkt als einzig faßbares Reaktionsprodukt Dinitronaphtylamin. In der gleichen Weise verliefen Spaltversuche mit Ameisensäure. Einschlüsse des Ammoniakproduktes mit Jodmethyl und Jodäthyl lieferten abgesehen vom Dinitronaphtylamin ebenfalls kein positives Versuchsresultat.

Spaltung des Ammoniakproduktes durch Salzsäure.

5 gr Ammoniakprodukt wurden in 100 ccm Alkohol suspendiert und mit 8 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt. Es findet zunächst Bildung des schön

krystallisierenden salzsauren Salzes statt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade am Rückflußkühler färbte sich die Lösung zunächst dunkler. Nach ¼—½ Stunde schlug dann aber die Farbe in hellorange um; gleichzeitig begann die Ausscheidung von sehr gut aussehendem gelben Dinitronaphtylamin. Nachdem man etwa noch ¼ Stunde gekocht hat, läßt man völlig erkalten und saugt dann das ausgeschiedene Dinitronaphtylamin ab. Das Filtrat hiervon besaß den angenehm aromatischen Geruch, wie er auch bei den Salzsäurespaltungen des roten Alkaliproduktes beobachtet wurde. Durch Zusatz von Wasser wurde es in der üblichen Weise von den letzten Teilen Dinitronaphtylamin befreit, und dann vorsichtig auf dem Wasserbade eingedampft. Schon nach kurzer Zeit bildeten sich hierbei braune, harzige Ausscheidungen. Den Eindampfrückstand bildete eine kohlige, harzige Masse. Diese wurde mit Wasser ausgezogen und filtriert. Das braune Filtrat wurde sodann durch Schütteln mit Tierkohle in der Kälte entfärbt. Eine Probe der so erhaltenen Lösung gab mit Alkali in geringer Menge blauviolette Flocken, die durch Säurezusatz in das rote Alkaliprodukt übergingen. Es hat also spurweise Regeneration des Dinitronaphtylpyridiniumchlorids stattgefunden. Die Hauptmenge der Lösung wurde wieder vorsichtig auf dem Wasserbade eingedampft. Hierbei wurde ein krystallinischer, schwach gelblicher Rückstand erhalten, der mit absolutem Alkohol aufgenommen wurde. Etwa die Hälfte blieb hierbei ungelöst. Wie sich leicht zeigen ließ, war dieser unlösliche Rückstand Ammoniumchlorid. Das Filtrat hiervon wurde abermals eingedampft und der Rückstand wiederum mit absolutem Alkohol auf-

genommen. Es blieb wieder etwas Ammoniumchlorid zurück. Auf diese Weise wurden die Pyridiniumsalze vom Ammoniumchlorid getrennt. Der Nachweis des gebildeten salzsauren Pyridins neben dem in sehr geringer Menge regenerierten Dinitronaphtylpyridiniumchlorid geschah wie folgt. Das Filtrat vom letzten Anteil Ammoniumchlorid wurde wieder zur Trockene eingedampft und sodann mit Wasser aufgenommen. Die wässrige Lösung gab auf Zusatz von Alkali einen geringen blauvioletten Niederschlag, während sich gleichzeitig ein starker Pyridingeruch bemerkbar machte. Durch Säurezusatz wurde der blauviolette Niederschlag in das unlösliche Alkaliprodukt übergeführt, während das Pyridin wieder als salzsaures Salz in Lösung ging. Nach dem Filtrieren enthält das Filtrat nur noch salzsaures Pyridin. Durch Zusatz von Alkali wurde hieraus das Pyridin wieder frei gemacht, und als solches mit Wasserdampf abgetrieben. Aus dem Destillat fällte eine wässrige Pikrinsäurelösung das in schönen gelben Nadeln vom S. P. 166° krystallisierende Pyridinpikrat in einer Ausbeute von 0,28 gr. Als faßbare Spaltprodukte der Salzsäurespaltung des Ammoniakproduktes wurden also bei einem Ansatz von 5 gr neben einer reichlichen Menge von gutem Dinitronaphtylamin nur noch 0,35 gr Ammoniumchlorid, salzsaures Pyridin, überführt in Pyridinpikrat, in einer Ausbeute von 0,28 gr und Spuren von regeneriertem Dinitronaphtylpyridiniumchlorid erhalten. Die Hauptreaktion hat eben wiederum zu einer teerigen Schmiere geführt. Ein Versuchsresultat, das ohne Frage für die Annahme der gleichzeitigen Abspaltung von Ammoniak neben Abspaltung von Dinitronaphtylamin spricht. Ein derartiger Reaktionsverlauf muß natürlich wieder

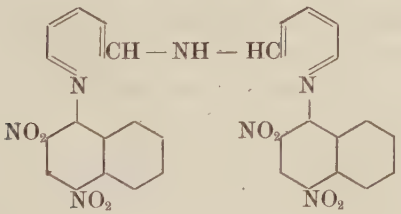
zum fraglichen Aldehydalkohol führen, worauf ja auch das Auftreten des aromatischen Geruches und die in reichlicher Menge entstandenen Schmieren hindeuten.

Abspaltung von Ammoniak aus dem Ammoniakprodukt.

Äußerst eigentümlich und auffallend ist die Leichtigkeit der Ammoniakabspaltung aus zwei Molekülen Ammoniakprodukt.

$$2\ C_{10}H_5(NO_2)_2NC_5H_5 \cdot NH_2 - NH_3 = [C_{10}H_5(NO_2)_2NC_5H_5]_2NH$$

Eine Reaktion, die unter verschiedenen Bedingungen sehr leicht eintritt und zu einer wohl charakterisierten Verbindung führt. Für die Konstitution dieser Verbindung kommt meiner Ansicht nach nur die Formel XXIV in Betracht.



Dargestellt wurde die Verbindung nach zwei verschiedenen Methoden. Die erhaltenen Produkte unterscheiden sich nur äußerlich durch ihre verschieden krystalline Beschaffenheit. Wenn auch die erste Methode in Bezug auf die Ausbeute bedeutend hinter der zweiten zurückbleibt, so ist sie doch wegen ihrer Eigenart interessant und erwähnenswert.

Nach ihr wurden 2 gr fein zerriebenes Ammoniakprodukt in der Kälte mit 40 ccm Eisessig übergossen. Es erfolgte sofort spielend leicht Lösung mit blutroter Farbe. Erst nach einiger Zeit, sodaß man bequem durch ein Filter saugen kann, begann die Abscheidung eines krystallinischen schwarzen Produktes, die nach etwa einer halben Stunde beendet war. Nach dem Absaugen wurde zunächst mit Eisessig, hierauf mit Äther gewaschen. Jedoch ließ sich der Eisessig nie ganz durch Äther auswaschen. Es wurde deshalb auf Ton abgepreßt und sodann im Kalkexsikkator getrocknet. Die Ausbeute ist schlecht, sie beträgt 0,6—0,8 gr. Die Hauptmenge der angewandten Substanz findet sich neben dem gebildeten Ammoniumacetat in den Mutterlaugen. Diese wurden am Abzug eingedunstet, und der Rückstand mit Eisessig angerieben. Ich erhielt auf diese Weise ein dunkelbraunes Produkt von sehr schlechten Eigenschaften. Eine Aufarbeitung der Mutterlaugen gelang nicht. In ihnen scheint ein Gemisch verschiedener Verbindungen vorzuliegen; einwandfrei nachgewiesen werden konnte in ihnen nur das Ammoniumacetat.

Das erhaltene schwarze Ammoniakabspaltungsprodukt scheint außerordentlich fein krystallinisch zu sein. Die Farbe des auseinander gestrichenen Produktes ist braunrot. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther. Fast unlöslich in Benzol, Chloroform und Aceton. Der Schmelzpunkt der Verbindung ist wegen der bald eintretenden Zersetzung unscharf etwa 160°, bei weiterem Erhitzen erfolgt bei etwa 190—200° stürmische Zersetzung. Die Analysensubstanz wurde nach der angegebenen Methode aus ana-

lysenreinen Materialien hergestellt und im Kaliexsikkator bei Zimmertemperatur getrocknet.

I. 0,1521 gr gaben 0,3224 gr CO_2 und 0,0511 gr H_2O.
II. 0,1682 „ „ 0,3640 „ CO_2[1]).
III. 0,1553 „ „ 22,4 ccm N bei 20° und 740 mm.

Berechnet für $C_{30}H_{21}N_7O_8$		Gefunden:		
Mgw. = 607,25		I.	II.	III.
C	59,28	57,81	59,09	—
H	3,49	3,76	—	—
N	16,15	—	—	16,12

Unter dem Einfluß von Salzsäure spaltet die Verbindung Dinitronaphtylamin ab. In alkoholischem Alkali ist sie mit tief violetter Farbe löslich. Durch Säuren wird sie aus diesen Lösungen wieder ausgefällt, besitzt jedoch dann keine guten Eigenschaften mehr. Mit konzentrierter Salzsäure und Schwefelsäure entstehen schön tief blaue Färbungen, bedingt durch Verbindungen, die sich leicht durch Wasseraufnahme aus der Luft zersetzen. Kocht man den Körper mit Eisessig, so erfolgt unter Aufhellung Lösung. Aus dieser Lösung fällt auf Zusatz von Alkohol das rote Dinitronaphtylpyridiniumdinitronaphtylat. Auch findet beim Kochen mit Alkohol oder Wasser eine sehr geringe, aber doch merkliche Spaltung in dieser Richtung statt. Suspendiert man das schwarze Ammoniakabspaltungsprodukt in Wasser und erwärmt etwa 1—2 Stunden im Wasserbade, so wird abgesehen von dem geringen der erwähnten Spaltung unterliegenden Anteil die Hauptmenge deutlich grob krystallin. Man erhält die Verbindung so in dunkelbraunen schimmernden Schüppchen, die bei etwa 195—200° unter

1) Auf nassem Wege mit Chromsäure verbrannt.

plötzlicher Zersetzung schmelzen. In dem Filtrat hiervon finden sich geringe Spuren des Ammoniumsalzes des Dinitronaphtols.

In demselben Zustand erhält man die Verbindung direkt, wenn man die Ammoniakabspaltung in benzolischer Suspension des ursprünglichen Ammoniakproduktes vornimmt. Diese geht unter diesen Bedingungen beim Erwärmen glatt von statten. 2 gr Ammoniakprodukt wurden in 50 ccm Benzol suspendiert und auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Es begann sofort eine lebhafte Abspaltung von Ammoniak, die nach Verlauf von etwa 3 Stunden beendet war. Es wurde noch heiß abgesaugt und zunächst mit etwas Benzol, hierauf mit Äther gewaschen. Ausbeute 1.75 gr dunkelbraune, krystallinische Verbindung. Die Mutterlaugen enthalten nur noch sehr wenig Reaktionsprodukt. Sie wurden am Abzug eingedunstet und lieferten so noch 0,1 gr des Reaktionsproduktes. Bei dieser Methode ist also die Ausbeute fast quantitativ. Die so erhaltene Verbindung besitzt stark elektrische Eigenschaften, sie schmilzt bei etwa 160°, um bei weiterem Erhitzen sich bei etwa 190—200° stürmisch zu zersetzen. Unlöslich in Wasser und Äther. Fast unlöslich in Aceton und Chloroform, sehr schwer löslich in Alkohol, Methylalkohol und Benzol. Durch Erwärmen seiner wässrigen Suspension geht der Körper ebenfalls in den grob krystallinen Zustand über. Die Identität des in Eisessig gewonnenen schwarzen Produktes und des in benzolischer Suspension gewonnenen wird sowohl durch das Verhalten der Verbindungen, als auch durch die Analysen bestätigt. Die Analysensubstanz wurde aus analysenreinen Produkten direkt gewonnen und bei

Zimmertemperatur im luftverdünnten Raume zur Konstanz getrocknet.

I. 0,1613 gr gaben 0,3422 gr CO_2 und 0,0500 gr H_2O.
II. 0,1724 „ „ 0,3764 „ CO_2[1]).
III. 0,1655 „ „ 23,5 ccm N bei 20° und 747 mm.

Berechnet für $C_{30}H_{21}N_7O_8$		Gefunden:		
Mgw. = 607,25		I.	II.	III.
C	59,28	57,86	59,54	—
H	3,49	3,47	—	—
N	16,15	—	—	16,02

Über das Verhalten der Verbindung gilt dasselbe wie vom Eisessigprodukt. Zu erwähnen ist nur noch, daß Benzoësäure unter denselben Bedingungen, die bei dem ursprünglichen Ammoniakprodukt zur Benzoylverbindung des Dinitronaphtols führen, auf diese Verbindung selbst nach längerem Kochen am Rückflußkühler keine nennenswerte Einwirkung ausübt. Versuche mit Benzaldehyd führten zu keinem positiven Ergebnis.

Mit Essigsäureanhydrid wird dagegen genau wie beim ursprünglichen Ammoniakprodukt die Acetylverbindung des Dinitronaphtols gebildet. Zu diesem Zweck erwärmt man die Verbindung mit Essigsäureanhydrid bis zur Lösung. Diese scheidet dann beim Erkalten die gelben Blättchen der Acetylverbindung des Dinitronaphtols aus.

Die Salzsäurespaltung der Verbindung, die in derselben Weise wie beim ursprünglichen Ammoniakprodukt ausgeführt wurde, führte zu demselben Er-

1) Hier wurde auf nassem Wege mit Chromsäure verbrannt.

gebnis wie beim Ammoniakprodukt selbst. Nur mit dem Unterschiede, daß das hier abgespaltene Dinitronaphtylamin sehr unrein war, d. h. daß die Spaltung also im vorliegenden Falle noch schlechter verläuft.

b) Einwirkung aliphatischer Amine auf das Dinitronaphtylpyridiniumchlorid.

Auch die Einwirkung der aliphatisch substituierten Ammoniake auf das Dinitronaphtylpyridiniumchlorid verlief glatt in derselben Weise wie beim Ammoniak selbst. Näher untersucht wurden in dieser Beziehung Methyl- und Dimethylamin. Der einzige Unterschied im Verhalten dieser Verbindungen gegen Dinitronaphtylpyridiniumchlorid vom Ammoniak besteht darin, daß in diesen Fällen auch in der wässrigen Lösung die dem Ammoniakprodukt entsprechenden Verbindungen entstehen, während die Einwirkung von Ammoniak selbst unter diesen Bedingungen zu den blauvioletten Zwischenprodukten des roten Alkaliproduktes führt.

Methylaminprodukt.

$$C_{10}H_5(NO_2)_2 - N = CH - CH = CH - CH = CH \cdot NH\,CH_3$$

2 gr Dinitronaphtylpyridiniumchlorid wurden in 80 ccm Alkohol gelöst und mit 3 ccm einer 33 %igen Methylaminlösung in absolutem Alkohol versetzt. Die Lösung färbte sich zunächst tief braunrot, darauf erfolgte die Abscheidung des schwarzgrünen Reaktionsproduktes, das in Alkohol bedeutend leichter löslich ist als das Ammoniakprodukt. Es wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Warzenförmige Krystallaggregate,

die bei etwa 123° unter Zersetzung schmelzen. Die Verbindung besitzt stark elektrische Eigenschaften. Zur Analyse wurde im luftverdünnten Raume bei Zimmertemperatur getrocknet.

0,1751 gr gaben 26,6 ccm N bei 19° und 746 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{14}N_4O_4$	Gefunden:
Mgw. = 326,15 N 17,18	17,20

Die Einwirkung von Benzoësäure auf diese Verbindung führt ebenfalls zur Benzoylverbindung des Dinitronaphtols. Mit Benzaldehyd entsteht unter den gleichen Bedingungen wie beim Ammoniakprodukt das rote Dinitronaphtylpyridiniumdinitronaphtylat. Mit Schwefel-, Salz- und Salpetersäure bildet das Methylaminprodukt Salze, die sich genau wie die Salze des Ammoniakproduktes verhalten.

Für die Analyse wurde nur das schön leuchtend rote, in zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisierende salzsaure Salz dargestellt. Es beginnt bei etwa 85° zu sintern und schmilzt unter völliger Zersetzung bei 125°. Zur Analyse wurde im luftverdünnten Raume bei Zimmertemperatur getrocknet.

0,1367 gr gaben 0,0532 gr AgCl.

Berechnet für $C_{16}H_{15}N_4O_4Cl$	Gefunden:
Mgw. = 362,62 Cl 9,87	9,63

Dimethylaminprodukt.

$$C_{10}H_5(NO_2)_2 - N = CH - CH = CH - CH = CH - N(CH_3)_2$$

Unter den üblichen Verhältnissen führte die Einwirkung von Dimethylamin auf das Dinitronaphtyl-

pyridiniumchlorid in guter Ausbeute zu einem grünschwarzen Körper mit Bronzeschimmer. Der Körper ist schwer löslich in Alkohol, läßt sich jedoch immer noch daraus umkrystallisieren. Metallischgrün schimmernde Schüppchen, die bei etwa 178° unter Zersetzung schmelzen. Zur Analyse wurde im luftverdünnten Raume bei Zimmertemperatur getrocknet.

0,1580 gr gaben 22,8 ccm N bei 18° und 752 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{16}N_4O_4$	Gefunden:
Mgw. = 340,17 N 16,47	16,53

Das Verhalten dieser Verbindung entspricht vollkommen dem Verhalten des Ammoniakproduktes und der Methylaminverbindung.

Von den Salzen der Verbindung wurde für die Analyse nur das salzsaure Salz nach der beim Ammoniakprodukt gegebenen Vorschrift dargestellt. Dunkelrote, metallgrün schimmernde Schüppchen die bei etwa 140° unter Zersetzung schmelzen. Zur Analyse wurde im Kaliexsikkator bei Zimmertemperatur getrocknet.

0,2001 gr gaben 0,0779 gr AgCl.

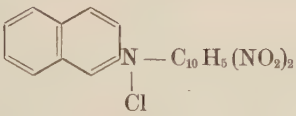
Berechnet für $C_{17}H_{17}N_4O_4Cl$	Gefunden:
Mgw. = 376,64 Cl 9,42	9,63

Die Salze dieser Aminprodukte spalten ebenfalls beim Erwärmen in sauer alkoholischer Lösung Dinitronaphtylamin ab. Jedoch wurden die Spaltungen wegen ihrer Aussichtslosigkeit nicht weiter verfolgt.

B. Einwirkung von Isochinolin auf 2,4 Dinitrochlornaphtalin.

Reihe des 2,4 Dinitronaphtyl-1-isochinoliniumchlorids.

2,4 Dinitronaphtyl-1-isochinoliniumchlorid.



Die Einwirkung von Isochinolin auf Dinitrochlornaphtalin erfolgt im Gegensatz zu der auf Dinitrochlorbenzol sehr leicht. 4 gr Dinitrochlornaphtalin wurden, nachdem sie zuvor gut zerrieben waren, in 40 ccm Alkohol suspendiert und mit 2 gr Isochinolin versetzt. Es trat sofort Gelbfärbung des Dinitrochlornaphtalins ein. Sodann wurde etwa eine Stunde am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Hierbei bildete sich ein schmutzig ziegelrotes, unlösliches krystallinisches Nebenprodukt. Hiervon wurde heiß abgesaugt und mit wenig Methylalkohol nachgewaschen. Im Filtrat begann sofort eine Ausscheidung eines schwach grünlichbraunen Produktes, das, wie sich herausstellte, etwas unverändertes Dinitrochlornaphtalin war. Auch nach verschiedener Veränderung des Verhältnisses der Reaktionsmengen wurde stets zunächst etwas unverändertes Dinitrochlornaphtalin abgeschieden. Erst dann begann die Ausscheidung des gebildeten Isochinoliniumsalzes in kleinen, derben Krystallen. Da das Salz in Methylalkohol äußerst leicht löslich ist, kann man es sehr leicht vom beigemengten unveränderten Dinitrochlornaphtalin trennen. Das Rohprodukt wurde in der

Kälte mit Methylalkohol ausgezogen, sodann vom ungelösten Dinitrochlornaphtalin abfiltriert. Im Filtrat wurde durch Zusatz von Äther das Dinitronaphtylisochinoliniumchlorid in Form schwach gelblicher Blättchen ausgefällt. Nach Aufarbeitung der Mutterlaugen wurden insgesamt 3,5 gr Isochinoliniumsalz erhalten. Die Menge des ausgeschiedenen roten Nebenproduktes betrug 1,3 gr, die des unveränderten Dinitrochlornaphtalins 0,5 gr. Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse ist die Ausbeute an Dinitronaphtylisochinoliniumchlorid fast die unter diesen Umständen theoretisch mögliche; ohne diese Abrechnungen beträgt die Ausbeute etwa 60% der Theorie.

Zur Reinigung wurde das Salz aus Methylalkohol-Äther unter Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Salzsäure umkrystallisiert.

Das Dinitronaphtylisochinoliniumchlorid ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser. Ebenso ist es in kaltem Alkohol verhältnismäßig schwer löslich. Auffallend ist die geradezu spielend leichte Löslichkeit in Methylalkohol. Die Lösungen sind stets gelblich gefärbt. Ein Zusatz von einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure hellt die Farbe auf. Fast unlöslich ist das Salz in Aceton. Unlöslich in Chloroform, Benzol, Benzin und Äther. Es bildet kleine, farblose, derbe Krystalle oder zu Büscheln vereinigte Spieße. Der Schmelzpunkt ist kein scharfer, schon bei etwa 100° beginnt es zu sintern, um bei 160—165° unter Zersetzung in die Komponenten zu schmelzen. Ganz farblos erhält man das trockene Salz nie, es ist stets schwach gelblich gefärbt. Zur Analyse wurde bei etwa 50° im luftverdünnten Raume bei Zimmertemperatur getrocknet.

I. 0,1512 gr gaben 0,3300 gr CO_2 und 0,0470 gr H_2O.
II. 0,1694 „ „ 16,8 ccm N bei 19° und 737 mm.
III. 0,1786 „ „ 0,0653 gr AgCl.

Berechnet für $C_{13}H_{12}N_3O_4Cl$		Gefunden:		
Mgw. = 381,59		I.	II.	III.
C	59,75	59,52	—	—
H	3,17	3,48	—	—
N	11,02	—	11,09	—
Cl	9,29	—	—	9,05

Aus der stets etwas gelblichen Farbe der Lösungen des Dinitronaphtylisochinoliniumchlorids ist auf eine geringe Dissoziation in die Komponenten, Dinitrochlornaphtalin und Isochinolin, zu schließen. Eine Annahme, die durch das leichte Eintreten gewisser Reaktionen noch unterstützt wird.

Die salzsaure wässrige Lösung dieses Salzes läßt sich im Gegensatz zu der des Dinitronaphtylpyridiniumchlorids auf dem Wasserbade unzersetzt eindampfen. Ohne Zusatz von Salzsäure findet beim Eindampfen der wässrigen Lösung auch nur in sehr geringer Menge Zersetzung statt. Auch läßt sich das Isochinoliniumsalz im Gegensatz zum Pyridiniumsalz unzersetzt aus Essigsäureanhydrid umkrystallisieren, wenn auch die gelbe Farbe der Lösung auf eine teilweise Dissoziation hindeutet.

Bei der Behandlung des Isochinoliniumchlorids mit verdünnter Schwefelsäure geht es in das Sulfat über, das sich beim Erkalten zunächst als Öl abscheidet, das aber beim Stehen fest wird. Auf dieselbe Weise wurde auch das salpetersaure Salz hergestellt. Es ist in allen Lösungsmitteln bedeutend schwerer löslich als das Chlorid. Aus verdünnter Salpetersäure erhält man es in Form farbloser, kleiner Nädelchen, die bei etwa 170° unter Zersetzung schmelzen.

Zur Analyse wurde bei 50° im luftverdünnten Raume getrocknet.

0,1606 gr gaben 19,6 ccm N bei 18° und 750 mm.

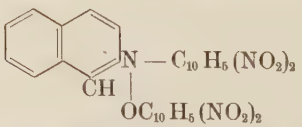
Berechnet für $C_{19}H_{12}N_4O_7$	Gefunden:
Mgw. = 408,14 N 13,73	13,94

Alkalien, Soda und Ammoniak fällen in der wässrigen Lösung des Dinitronaphtylisochinoliniumchlorids braunviolette Niederschläge, die sich in Säuren unter Regeneration des Isochinoliniumsalzes wieder lösen, d. h. in diesen Fällungen liegt eine wahre Pseudobase (Carbinolform) vor.

Aliphatische und aromatische primäre Amine fällen in der wässrigen Lösung ebenfalls die Pseudobase; ganz unregelmäßig und verschieden verläuft dagegen die Einwirkung in der alkoholischen Lösung. So bewirkt z. B. Methylamin Abspaltung von Dinitronaphtylamin unter gleichzeitiger Bildung von Methylisochinoliniumchlorid, während die Einwirkung von Anilin einfach zu Dinitronaphtylphenylamin führt.

Die Einwirkung aromatischer Hydrazine führt zu rotvioletten Hydrazinen, die unter dem Einfluß von alkoholischer Salzsäure Dinitronaphtylamin abspalten unter Bildung von Anilinoisochinoliniumchlorid resp. seiner Homologen.

2,4 Dinitronaphtyl-1-isochinolinium-2,4-dinitronaphtylat.



Das bei der Darstellung des Dinitronaphtylisochinoliniumchlorids gewonnene schmutzig ziegelrote

Nebenprodukt stellte sich den Verhältnissen in der Pyridinreihe entsprechend als Dinitronaphtylisochinoliniumdinitronaphtylat heraus. Die Bildungsmöglichkeit dieser Verbindung wurde bei der entsprechenden der Pyridiniumreihe eingehend besprochen. Als Nebenprodukt bei der Darstellung des Ammoniumsalzes entsteht die Verbindung in einer Ausbeute von etwa 30%. Sie bildet sehr kleine, ziegelrote, schwach glitzernde Nädelchen, die in Äther unlöslich, fast unlöslich in Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Benzol und Chloroform sind. In heißem Eisessig ist die Verbindung mit hellgelber Farbe löslich, d. h. unter Zerlegung in Dinitronaphtol und Dinitronaphtylisochinoliniumacetat. Beim Erkalten geht die Reaktion wieder zurück. Durch vorsichtigen Zusatz von Alkohol kommt die Verbindung wieder heraus. Für die Reinigung zur Analyse wurde in heißem Eisessig unter Zusatz von Dinitronaphtylisochinoliniumchlorid gelöst, und nach dem Filtrieren die Verbindung durch Zusatz von etwas Alkohol wieder ausgefällt. Nach dem Absaugen wurde gut mit heißem Alkohol gewaschen und sodann durch Waschen mit Äther getrocknet. Sehr kleine, ziegelrote Nädelchen, die bei etwa 205° unter plötzlicher stürmischer Zersetzung schmelzen. Zur Analyse wurde im luftverdünnten Raume bei etwa 50° getrocknet.

0,1808 gr gaben 19,5 ccm N bei 17° und 744 mm.

Berechnet für $C_{29}H_{17}N_5O_9$	Gefunden:
Mgw. = 579,19 N 12,09	12,28

Direkt wurde die Verbindung auch durch Kochen einer alkoholischen Lösung von Dinitronaphtylisochinoliniumchlorid mit einer solchen von Dinitronaphtol

erhalten. Nach Zusatz einiger Tropfen Wasser beginnt die Ausscheidung des Reaktionsproduktes. Auch die Einwirkung von Dinitronaphtol auf die Pseudobase und ihre Äther führt zu dieser Verbindung. Eine Bildungsweise, die für die Formel XXXb spräche, wenn nicht Beobachtungen wie die Regeneration des Ammoniumsalzes aus der Pseudobase durch Säuren die Umlagerung einer derartigen Verbindung in die Verbindung XXXa sehr wahrscheinlich machten. Vielleicht könnte noch die Wasserunlöslichkeit der Verbindung für die Formel XXXb sprechen, da ein Naphtolsalz wie XXXa doch immerhin eine gewisse merkliche Wasserlöslichkeit besitzen müßte. Trotzdem halte ich die Formel XXXa für die wahrscheinlichste.

Durch Salzsäure und andere Mineralsäuren wird die Verbindung in ihre Komponenten Dinitronaphtol und Isochinoliniumsalz zerlegt.

Hydrolytische Spaltung des Dinitronaphtyl-isochinoliniumchlorids.

Die Hydrolyse dieses Salzes tritt deutlich merklich erst bei Gegenwart von Natriumnitrit oder Natriumacetat ein. Der Reaktionsmechanismus entspricht ganz dem in der Pyridiniumreihe näher erörterten.

$$C_{10}H_5(NO_2)_2C_9H_7N \cdot NO_2 + H_2O = HNO_2 + C_9H_7N + C_{10}H_5(NO_2)_2OH$$

Das Endprodukt der Reaktion ist in den meisten Fällen Dinitronaphtylisochinoliniumdinitronaphtylat. Das gleichzeitig freigewordene Isochinolin macht sich deutlich durch seinen Geruch bemerkbar. Abweichend und auffallend ist, daß die Einwirkung von Natriumacetat unter Umständen zu der Pseudo-

base resp. ihren Äthern führt. Die Versuche wurden in der in der Pyridiniumreihe angegebenen Weise ausgeführt. Im folgenden kurz das Resultat.

a) Einwirkung in wässriger Lösung.

Natriumnitrit: Nach kurzem Stehen beginnt schon in der Kälte die Ausscheidung des roten Naphtolderivates. In der Wärme setzt die Reaktion momentan ein. In beiden Fällen starker Isochinolingeruch.

Natriumacetat: In der Kälte fällt kurz nach dem Zusatz die Pseudobase in Form eines rotbraunen Niederschlages. Außerdem sehr schwacher Isochinolingeruch. Erwärmt man direkt, so bildet sich zunächst ein Harz. Filtriert man hiervon schnell ab, so erhält man aus dem Filtrat beim Erkalten das rote Naphtolderivat. Starker Isochinolingeruch.

b) Einwirkung in alkoholischer Lösung.

Natriumnitrit: Beim Stehen in der Kälte scheidet sich langsam das rote Naphtolderivat aus. Beim Erwärmen dagegen färbt sich die Lösung hellgelb. Beim Erkalten scheidet sich aus ihr das in schönen, zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisierende Natriumsalz des Dinitronaphtols aus. In beiden Fällen beobachtet man deutlich den Isochinolingeruch.

Natriumacetat: In der Kälte nach dem Zusatz zunächst rotbraune Färbung, sodann scheidet sich der Äthyläther der Pseudobase langsam als rotbrauner krystallinischer Niederschlag aus. In der Wärme erhält man eine rotbraune Lösung, aus der sich beim

Erkalten ein Gemisch von rotem Naphtolderivat und Natriumsalz des Dinitronaphtols ausscheidet.

Die durch die Hydrolyse bedingte schwache Basisität des Natriumacetats reicht also in der Reihe des Dinitronaphtylisochinoliniumchlorids schon für die Fällung der Pseudobase aus.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das Dinitronaphtylisochinoliniumchlorid.

Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff führt ebenfalls zu denselben Produkten wie in der Pyridiniumreihe und wurde auch unter denselben Versuchsbedingungen durchgeführt.

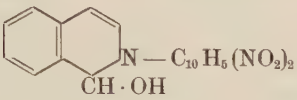
$$C_{10}H_5(NO_2)_2NC_9H_7Cl + H_2S = HCl + NC_9H_7 + C_{10}H_5(NO_2)_2SH$$

$$C_{10}H_5(NO_2)_2NC_9H_7Cl + C_{10}H_5(NO_2)_2SH = [C_{10}H_5(NO_2)_2]_2S + HCl + C_9H_7N$$

In der wässrigen Lösung des Dinitronaphtylisochinoliniumchlorids entstand Dinitronaphtylmerkaptan, Tetranitrodinaphtyldisulfid und Tetranitrodinaphtylsulfid. Der einzige Unterschied von der gleichen Reaktion der Pyridiniumreihe besteht darin, daß im vorliegenden Falle die Menge des gebildeten Monosulfids nur sehr gering ist, sodaß das Merkaptan und Disulfid die Hauptprodukte der Reaktion sind.

In der alkoholischen Lösung entsteht dagegen in glatter Reaktion und guter Ausbeute das Tetranitrodinaphtylsulfid, abgesehen von dem spurweise auftretenden, schon in der Pyridiniumreihe erwähnten, senfölartig riechenden Nebenprodukt, das, da es auch hier nur in äußerst geringer Menge auftritt, nicht näher untersucht werden konnte.

Einwirkung von Alkalien auf das Dinitronaphtylisochinoliniumchlorid.



Diese führt, wie schon im allgemeinen Teil ausführlich erörtert wurde, zur Carbinolform der Pseudobase. 2 gr Dinitronaphtylisochinoliniumchlorid wurden in 100 ccm Wasser gelöst und vorsichtig mit 12 ccm $^1/_1$ n Sodalösung versetzt, d. h. bis zur eben schwach alkalischen Reaktion. Es fiel ein braunvioletter, amorpher, schwach gequollener Niederschlag, der auch bei tagelangem Stehen in der alkalischen Lösung seine Eigenschaften nicht veränderte. Nach kurzem Stehen wurde abgesaugt. Das vollkommen farblose Filtrat enthielt keine Spur von unverändertem Isochinoliniumsalz mehr. Die Fällung wurde gut mit Wasser ausgewaschen, sodann auf Ton abgepreßt und im Vacuumexsikkator getrocknet. Die Ausbeute betrug 1,7 gr, etwa 90% der Theorie. Wie schon erwähnt wurde, kann die Pseudobase auch durch Natriumacetat ausgefällt werden. Alkali selbst fällt einen nicht besonders reinen Niederschlag von stark gequollenen Eigenschaften. Er läßt sich äußerst schwer abfiltrieren; das Filtrat hiervon ist dunkelgelb, was auf eine weitere Zersetzung hindeutet. Auch mit Ammoniak fällt die Pseudobase; doch liegt hier die Möglichkeit einer Verunreinigung durch die entsprechende Aminpseudobase vor; aus diesem Grunde wurde für die Darstellung der Pseudobase nie Ammoniak verwandt.

Beim Trocknen schlägt die Farbe der Pseudobase in dunkelbraun um. Sie bildet ein dunkelbraunes Pulver, das bei etwa 165° unter Dunkelfärbung zu schmelzen beginnt, und bei etwa 195° unter stürmischer Zersetzung schmilzt. Sie ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Äther und Benzin, leicht löslich in Benzol und sehr leicht löslich in Chloroform und Aceton. Aus keinem Lösungsmittel ließ sich die Verbindung in guter Form wieder gewinnen. Eine Reinigung des Rohproduktes durch Umkrystallisieren war also ausgeschlossen. Für die Analyse wurde daher die Pseudobase aus analysenreinen Substanzen hergestellt. Nach scharfem Absaugen wurde zunächst im Vacuumexsikkator und zum Schluß im Röhrenexsikkator bei 50° getrocknet.

I. 0,1540 gr gaben 0,3552 gr CO_2 und 0,0539 gr H_2O.
II. 0,1581 „ „ 15,7 ccm N bei 16° und 753 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{13}N_3O_5$		Gefunden:	
Mgw. = 363,13		I.	II.
C	62,79	62,90	—
H	3,61	3,92	—
N	11,57	—	11,50

Für die folgenden Versuche wurde stets frisch gefällte Pseudobase verwandt, da diese besser reagiert als die getrocknete. Verdünnte Säuren, selbst Essigsäure lösen die Pseudobase fast völlig unter Regeneration des Isochinoliniumsalzes wieder auf. Jedoch wurde bei allen diesen Versuchen das Auftreten einer geringen Menge einer schön roten, in verdünnten Säuren unlöslichen Verbindung beobachtet. Eine Abspaltung von Dinitronaphtylamin unter gleichzeitiger Bildung des Benzderivates des fraglichen Aldehyd-

alkohols findet also hier im Gegensatz zur Pyridiniumreihe nicht statt. Die Beobachtungen gleichen in dieser Beziehung ganz den von *Zincke* und *Weißpfennig* gemachten Erfahrungen in der Reihe des Dinitrophenylisochinoliniumchlorids[1]).

Im Gegensatz hierzu gelang es mir nicht, die Pseudobase in eine zweite indifferente Form mit offenem Ringe überzuführen, wie sie *Zincke* und *Weißpfennig* aus der Pseudobase des Dinitrophenylisochinoliniumchlorids durch Behandeln mit Wasser, Aceton oder Essigsäureanhydrid leicht erhielten[2]). Alle in dieser Richtung angestellten Versuche führten stets zu einer Dinitronaphtolverbindung.

So wurden z. B. 0,2 gr Pseudobase in 4 ccm Wasser suspendiert und längere Zeit im Wasserbade erwärmt. Die Verbindung sinterte sehr bald zusammen und gleichzeitig trat ein starker Isochinolingeruch auf. Das einzig faßbare Reaktionsprodukt war das bei 205° schmelzende Dinitronaphtylisochinoliniumdinitronaphtylat.

Zu dem gleichen Körper führte das Erhitzen von 0,3 gr Pseudobase mit 6 gr Aceton im Einschlußrohr auf 100°, während beim Erwärmen der Pseudobase mit Essigsäureanhydrid glatt das Dinitronaphtolsalz des Isochinolins erhalten wurde. Auch Versetzen der heißen Lösung des Dinitronaphtylisochinoliniumchlorids mit einer solchen von Soda führte nicht zum Ziel, vielmehr traten hier harzige, braune Produkte auf, und ein starker Isochinolingeruch deutete auf Zersetzung im Sinne der Naphtolspaltung hin. Die Pseudo-

1) A. 396, 103.

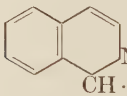
2) A. 396, 119.

base des Dinitronaphtylisochinoliniumchlorids ist also nur in der reaktionsfähigen Carbinolform existenzfähig.

Über das Verhalten der Pseudobase gegen aliphatische und aromatische Amine wird an besonderer Stelle noch ausführlich berichtet werden. Mit Phenylhydrazin reagiert sie glatt unter Bildung eines braunroten Phenylhydrazids.

Als typische Pseudobase kennzeichnet sich die Verbindung durch ihr Verhalten gegen Alkohole. Alkohole lösen die frisch gefällte Pseudobase mit tief dunkelroter Farbe auf unter Bildung von Äthern.

Äther der Pseudobase.



Alk. = CH_3 resp. C_2H_5 resp. C_4H_9.

Diese krystallisieren aus den alkoholischen Lösungen der Pseudobase beim Erkalten aus. Sie leiten sich von dieser durch Ersatz des Wasserstoffs der Hydroxylgruppe durch Alkyl ab. Es sind stark gefärbte, gut krystallisierende Verbindungen, die sich durch Farbe und Schmelzpunkt deutlich unterscheiden. In verdünnten Säuren, auch verdünnter Essigsäure, sind sie ohne Rückstand unter Rückbildung des farblosen Isochinoliniumsalzes löslich. Sie entstehen ebenfalls, wenn man Alkali, Soda, Ammoniak oder auch sogar Natriumacetat auf die alkoholische Lösung des Ammoniumsalzes einwirken läßt. Am besten verläuft die Reaktion bei Anwendung von konzentriertem

Ammoniak. Als echte Pseudobasenäther lassen sich diese Verbindungen durch Umlösen aus den betreffenden Alkoholen in einander überführen.

Methyläther

$C_{19}H_{12}N_3O_5 \cdot CH_3$

1,5 gr Dinitronaphtylisochinoliniumchlorid wurden in 30 ccm Methylalkohol gelöst und sodann unter Umschwenken mit 4 ccm 25%igem wässrigem Ammoniak, die man zuvor mit einigen ccm Methylalkohol verdünnt hat, versetzt. Die Lösung färbte sich augenblicklich tief dunkelrot und schied nach kurzer Zeit den Methyläther der Pseudobase als dunkelroten, krystallinischen Niederschlag aus. Zur Entfernung des bei der Reaktion gebildeten Ammoniumchlorids wurde gut mit Wasser ausgewaschen. Die Ausbeute betrug 1,4 gr, etwa 90 % der Theorie. Durch Umkrystallisieren aus warmem Methylalkokol erhält man den Äther rein in Form dunkelroter glitzernder Nädelchen, die bei 160° unter Zersetzung schmelzen. Vor dem Schmelzen färbt sich die Verbindung unter schwachem Sintern dunkel. Der Methyläther der Pseudobase ist unlöslich in Wasser und Benzin, schwer löslich in Äther. Löslich in Methylalkohol, sehr leicht löslich in warmem Aceton, Chloroform und Benzol. Aus diesen Lösungen kann er durch Zusatz von Benzin krystallin gefällt werden. In kaltem Eisessig findet farblose Lösung unter Regeneration des Isochinoliniumsalzes statt. Erwärmt man jedoch, so zersetzt sich das Acetat und auf Zusatz von Wasser fällt aus der Lösung rotes Dinitronaphtylisochinoliniumdinitronaphtylat. In heißem Äthylalkohol ist der Methyl-

äther leicht löslich, beim Erkalten scheidet sich dann aber der Äthyläther der Pseudobase aus. Zur Analyse wurde im luftverdünnten Raume bei etwa 50° getrocknet.

I. 0,1580 gr gaben 0,3620 gr CO_2 und 0,0586 gr H_2O.
II. 0,2006 „ „ 0,4688 „ CO_2[1]).
III. 0,1541 „ „ 15,3 ccm N bei 17° und 750 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{15}N_3O_5$		Gefunden:		
Mgw. = 377,15		I.	II.	III.
C	63,64	62,49	63,74	—
H	4,01	4,15	—	—
N	11,14	—	—	11,39

Äthyläther

$C_{19}H_{12}N_3O_5 \cdot C_2H_5$

Der Äthyläther der Pseudobase wurde durch Umkrystallisieren des Methyläthers aus Äthylalkohol in Form kleiner, braunvioletter Schüppchen mit schwachem Bronzeschimmer erhalten, die nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol bei 150° unter Dunkelfärbung und Zersetzung schmolzen. Als fein krystallinisches, braunes Pulver erhält man ihn, wenn man in der für die Darstellung des Methyläthers angegebenen Weise arbeitet. Seine Löslichkeit ist größer als die des Methyläthers. Er ist sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton und Essigester. Aus der ätherischen Lösung erhält man ihn beim Abdunsten in Form von kleinen Prismen. Gegen Eisessig verhält er sich genau wie der Methyläther, in

1) Hier wurde auf nassem Wege mit Chromsäure verbrannt.

den er durch Kochen mit Methylalkohol übergeht. Zur Analyse wurde im luftverdünnten Raume bei etwa 50° getrocknet.

I. 0,1656 gr gaben 0,3884 gr CO_2 und 0,0642 gr H_2O.
II. 0,1652 „ „ 0,3838 „ CO_2 „ 0,0652 „ H_2O.
III. 0,1566 „ „ 0,3715 „ CO_2[1]).
IV. 0,1632 „ „ 16,3 ccm N bei 20° und 730 mm.
V. 0,1553 „ „ 14,8 „ N „ 17° „ 750 „

Berechnet für $C_{21}H_{17}N_3O_5$
Mgw. = 391,16

C	64,42
H	4,38
N	10,74

Gefunden:

I.	II.	III.	IV.	V.
63,97	63,36	64,70	—	—
4,34	4,42	—	—	—
—	—	—	11,01	10,93

Isobutyläther

$C_{19}H_{12}N_3O_5 \cdot C_4H_9$

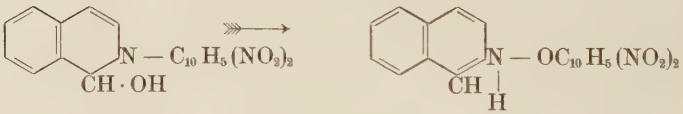
Der Isobutyläther wurde durch Lösen der Pseudobase in warmem Isobutylalkohol erhalten. Am besten und reinsten erhält man ihn aber, wenn man den Äthyläther in der zwanzigfachen Menge Isobutylalkohol löst, die stark dunkelgefärbte Lösung mit Tierkohle kocht und filtriert. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten der Isobutyläther in Form dunkler Krystalle aus, die durch Umkrystallisieren aus Isobutylalkohol gereinigt werden. Hierbei scheidet sich

1) Hier wurde auf nassem Wege mit Chromsäure verbrannt.

der Äther zunächst stets als orangefarbiges Pulver ab, das sich beim Stehen zu stark glitzernden, schwarzen Krystallen vom S. P. 118° zusammensetzt.

Suspendiert man die Äther der Pseudobase in Wasser und erwärmt im Wasserbade, so macht sich sehr bald ein starker Isochinolingeruch bemerkbar; das Wasser färbt sich durch Spuren des Dinitronaphtolsalzes des Isochinolins gelb, während der Äther nach einiger Zeit in das rote Naphtolderivat des Isochinoliniumsalzes übergegangen ist. Mit Dinitronaphtol reagieren übrigens die Äther in alkoholischer Lösung glatt unter Bildung des Dinitronaphtylisochinoliniumdinitronaphtylats.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Pseudobase und ihre Äther.



Durch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid wird die Pseudobase glatt in das Isochinolinsalz des Dinitronaphtols umgewandelt. Erwärmt man die Pseudobase mit etwas Essigsäureanhydrid, so erfolgt unter Aufhellung Lösung mit gelber Farbe. Beim Erkalten scheidet sich dann das gelbe Isochinolinsalz des Dinitronaphtols aus. Steht der Erklärung dieser Reaktion als einfache Umlagerungsreaktion bei der Pseudobase selbst nichts im Wege, so ist es doch ganz unerklärlich, daß auch die Äther der Pseudobase durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid in das Isochinolinsalz des Dinitronaphtols übergehen.

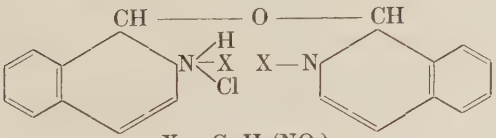
1 gr Methyläther wurde mit 2 ccm Essigsäureanhydrid bis zur völligen Lösung erwärmt. Die so erhaltene dunkelgelbe Lösung erstarrte beim Erkalten völlig zu einem schönen, gelben Brei. Dieser wurde mit Äther gut angerieben und dann abgesaugt. Durch gutes Nachwaschen mit Äther wurden die Reste des Essigsäureanhydrids völlig entfernt. Die Ausbeute betrug 0,85 gr, etwa 85 % der Theorie. Die Verbindung ist schwer löslich in heißem Wasser, läßt sich aus Alkohol gut umkrystallisieren. Kleine, chromgelbe Kryställchen, die bei 190° unter Zersetzung schmelzen. Zur Analyse wurde bei 50° im luftverdünnten Raume getrocknet.

0,1839 gr gaben 19,5 ccm N bei 19° und 730 mm.

Berechnet für $C_{10}H_5(NO_2)_2OH \cdot C_9H_7N$		Gefunden:
Mgw. = 363,13	N 11,57	11,75

Isochinolin und Dinitronaphtol reagieren in der alkoholischen Lösung glatt unter Bildung des besprochenen Salzes. Versuche durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Pseudobase in der Kälte eine Acetylverbindung zu erhalten, wie sie in der Reihe des Dinitronaphtylpyridiniumchlorids beobachtet wurde, verliefen negativ. Die Versuche in der Kälte führten stets zum Dinitronaphtylisochinoliniumdinitronaphtylat, das dann beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid in das gelbe Isochinolinsalz des Dinitronaphtols überging.

Rotes salzsaures Salz der Anhydrobase.



$X = C_{10}H_5(NO_2)_2$

Bei der Beschreibung der Pseudobase wurde schon erwähnt, daß beim Lösen der frisch gefällten Pseudobase in verdünnten Säuren stets eine geringe Menge eines schön roten Körpers ungelöst zurückblieb. Diese Beobachtung machten *Zincke* und *Weißpfennig* auch in der Reihe des Dinitrophenylisochinoliniumchlorids und hielten die Verbindung für Spuren der indifferenten Form der Pseudobase. Da ich aber in der Reihe des Dinitronaphtylisochinoliniumchlorids eine indifferente Pseudobase nicht fassen konnte, war es von großer Wichtigkeit, diesen in verdünnten Säuren unlöslichen roten Rückstand näher zu untersuchen. Die Darstellung der Verbindung in annehmbarer Menge ist nicht gerade sehr elegant, sondern ziemlich langwierig. 1 gr Dinitronaphtylisochinoliniumchlorid wurde in 100 ccm Wasser gelöst und die Pseudobase hieraus mit konzentriertem Alkali ausgefällt. Hierauf wurde durch Zusatz von verdünnter Salzsäure die Pseudobase bis auf den roten fraglichen Rückstand wieder in Lösung gebracht. Nachdem sich die rote Verbindung gesetzt hatte, wurde zunächst die klare Flüssigkeit abgegossen und sodann der Rest durch ein gehärtetes Filter filtriert. Absaugen läßt sich der Körper nicht, da er infolge seiner schwach gequollenen Eigenschaften bei Anwendung von Druck das Filter verschließt. Im Filtrat wurde dann durch erneuten Zusatz von konzentriertem Alkali wieder auf dem eben beschriebenen Wege die rote Verbindung dargestellt. Durch oftmaliges Wiederholen dieses Verfahrens kann man schließlich alles Isochinoliniumsalz in die rote Verbindung überführen. Bei dem Versuch, den roten Niederschlag mit Wasser auszuwaschen, wurde er gelbbraun und klebrig, ging aber

mit verdünnter Salzsäure wieder in die rote Verbindung über. Aus diesem Grunde wurde mit etwas salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen. Zum Schluß wurde auf eine kleine Nutsche mit gehärtetem Filter überführt, und der Niederschlag gut abgesaugt und abgepreßt. Getrocknet wurde die Substanz im Exsikkator über Alkali. Das Arbeiten bei der Darstellung des Produktes in so großer Verdünnung ist wegen der schweren Löslichkeit des regenerierten Ammoniumsalzes in verdünnter Salzsäure unbedingt erforderlich, da sich dieses bei einer größeren Konzentration krystallisiert ausscheiden würde, und dann nur schwer durch Auswaschen mit salzsäurehaltigem Wasser aus der roten Verbindung zu entfernen wäre. Die trockene Verbindung ist ein leuchtendrotes Pulver, das bei etwa 105—110° unscharf unter völliger Zersetzung schmilzt. Dem ganzen Verhalten nach lag in der Verbindung ein salzsaures Salz vor. Wegen der leichten Zersetzlichkeit hatten alle Krystallisationsversuche keinen Zweck. Zur Analyse wurde deswegen die Verbindung mit größter Sorgfalt aus analysenreinen Materialien dargestellt, zunächst im Exsikkator über Alkali bei Zimmertemperatur und zum Schluß bei etwa 50° getrocknet.

I. 0,1561 gr gaben 0,3498 gr CO_2 und 0,0514 gr H_2O.
II. 0,1626 „ „ 16,4 ccm N bei 15° und 734 mm.
III. 0,1962 „ „ 0,0361 gr AgCl.

Berechnet für $C_{38}H_{25}N_6O_9Cl$ (Pseudobase + Salz)

Mgw. = 744,72

C	61,23
H	3,46
N	11,29
Cl	4,76

Gefunden:		
I.	II.	III.
61,12	—	—
3,69	—	—
—	11,42	—
—	—	4,55

Unter dem Einfluß von konzentrierter Salzsäure liefert das rote salzsaure Salz 2 Moleküle Dinitronaphtylisochinoliniumchlorid.

$$C_{38}H_{25}N_6O_9Cl + HCl = 2\,C_{19}H_{12}N_3O_4Cl + H_2O$$

Zu diesem Zweck suspendiert man am besten in etwas Methylalkohol, setzt einige Tropfen konzentrierte Salzsäure zu und kocht auf. Aus der erkalteten Lösung fällt ein Zusatz von Äther das farblose Dinitronaphtylisochinoliniumchlorid.

Kocht man dagegen in methylalkoholischer Suspension unter Zusatz von einigen Tropfen konzentrierten Ammoniaks auf, so erfolgt mit dunkelroter Farbe Lösung, aus der beim Erkalten der Methyläther der Pseudobase in den charakteristischen roten Nädelchen auskrystallisiert. In diesem Falle hat sich also die Verbindung in zwei Moleküle Pseudobase gespalten, die dann in normaler Weise unter Ätherbildung mit dem Methylalkohol reagieren.

$$C_{38}H_{25}N_6O_9Cl + NH_4OH = NH_4Cl + 2\,C_{19}H_{13}N_3O_5$$

Eine andere Portion der Verbindung wurde mit Alkohol einige Stunden im Einschlußrohr auf 100° erhitzt. Hierbei ging die Verbindung völlig in das rote Dinitronaphtylisochinoliniumdinitronaphtylat über.

Durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid zerfällt die Verbindung in Dinitronaphtylisochinoliniumchlorid und das Isochinolinsalz des Dinitronaphtols.

Die Versuche, die freie Anhydrobase des roten Chlorids in faßbarer Form zu isolieren, waren bisher nicht von Erfolg gekrönt. Sie kann nur durch Hydrolyse der Verbindung, indem man auf dem Filter die Salzsäure mit Wasser fortwäscht, erhalten werden. Diese Operation führte nun stets zu gelbbraunen teils klebrigen Produkten, die durchaus keine guten Eigenschaften besaßen. Aus diesem Grunde wurde die weitere Untersuchung in dieser Richtung zunächst aufgegeben. Kocht man das rote Chlorid mit Wasser auf, so zerfällt es in ein Molekül Pseudobase, die wegen der Temperatur verschmiert, und ein Molekül Isochinoliniumsalz, das durch Eindampfen des wässrigen Filtrats gewonnen werden kann. Bei der Einwirkung von Alkali oder Ammoniak auf die Verbindung erhält man stets die normale Pseudobase. Es findet also Sprengung des Moleküls statt. Identifiziert wurde die Pseudobase durch ihre Überführung in die Äther und ihre Löslichkeit in verdünnter Salzsäure unter Regeneration des Isochinoliniumsalzes. Läge in dem Reaktionsprodukt die freie Anhydrobase vor, so müßte das rote Chlorid durch verdünnte Salzsäure zurückgebildet werden. Dieses ist aber nicht der Fall. Für diese Versuche wurde einmal das rote Chlorid direkt mit verdünntem wässrigen Ammoniak verrieben und das entstandene braunviolette Reaktionsprodukt untersucht, während bei einem anderen Versuch die wässrige Suspension des roten Chlorids mit konzentriertem Ammoniak versetzt wurde, und die gebildete Pseudo-

base mit Chloroform ausgeschüttelt wurde. Der Auszug wurde sodann am Abzug eingedunstet, der Rückstand mit Benzol aufgenommen und die Pseudobase hieraus durch Benzin gefällt.

Die Hauptstütze für die obige Auffassung des roten salzsauren Salzes bildet seine direkte Entstehung bei der Einwirkung seiner Komponenten, Pseudobase und Salz, aufeinander. Beide addieren sich unter Bildung des roten Chlorids. Doch hat man hier die Reaktion nicht sicher in der Hand, bei einiger Erfahrung und Geschicklichkeit kann man aber doch das rote Produkt fassen. Am sichersten erhält man die Verbindung, wenn man die frischgefällte, noch feuchte Pseudobase in eine methylalkoholische Lösung des Isochinoliniumsalzes einträgt und gut verreibt. Infolge der teilweisen Hydrolyse des entstehenden Produktes erhält man es zunächst als braunrote etwas klebrige Masse, die aber bei Zusatz von etwas verdünnter Salzsäure in das schön rote Chlorid übergeht. Nach der anderen Methode verreibt man direkt feuchte Pseudobase und Salz gut miteinander und setzt nach beendigter Reaktion Methylalkohol zur Entfernung des überschüssigen Salzes zu.

Im Anschluß hieran wurde auch versucht, das entsprechende rote salpetersaure Salz darzustellen. Dieses bleibt zwar zunächst beim Lösen der Pseudobase in verdünnter Salpetersäure als schön rote Verbindung zurück, die dann aber sehr bald und leicht selbst in ganz verdünnt salpetersaurer Lösung in das Dinitronaphtylisochinoliniumnitrat übergeht. Bei allen Isolationsversuchen erhielt ich meistens gelbgefärbte Produkte, die beim Trocknen im Exsikkator oft sogar

verharzten und nach einigem Umkrystallisieren in das normale Dinitronaphtylisochinoliumnitrat übergegangen waren. Versuche, die entsprechenden Salze organischer Säuren darzustellen, verliefen nicht befriedigend. Zwar entstand mit Oxalsäure ein roter Rückstand, aber in zu geringer Menge, um zur Verarbeitung zu lohnen. Essigsäure lieferte gelbliche Flocken, scheinbar schon hydrolytische Produkte.

Einwirkung von Aminen auf das Dinitronaphtylisochinoliniumchlorid.

Wie schon im theoretischen Teile erwähnt wurde, verläuft die Einwirkung von Aminen auf das Dinitronaphtylisochinoliniumchlorid im einzelnen Falle ganz verschieden und ist durchaus von dem angewandten Amin abhängig. Die Einwirkung primärer aromatischer Amine hat analog den Beobachtungen in der Reihe des Dinitrophenylisochinoliniumchlorids unter keinen Umständen zu den zu erwartenden Benzpyridinfarbstoffen geführt. Die Reaktion verläuft durchaus verschieden, je nachdem die Einwirkung auf das Salz oder auf die Pseudobase resp. ihre Äther erfolgt. Das regellos verschiedene Verhalten der aliphatischen Amine war absolut nicht vorauszusehen. Auch die im Anschluß hieran ausgeführte Einwirkung von Ammoniak auf die benzolische Suspension des Dinitronaphtylisochinoliniumchlorids verlief durchaus merkwürdig und wenig einheitlich. Dagegen fällen alle diese organischen Basen in der wässrigen Lösung die Pseudobase, vielleicht durch etwas Aminbase verunreinigt, jedoch wurde dieses nicht näher untersucht.

a) Einwirkung von Anilin und Toluidin (p) auf das Dinitronaphtylisochinoliniumchlorid.

Versetzt man die methyl- oder äthylalkoholische Lösung des Isochinoliniumsalzes mit einigen Tropfen Anilin, so tritt zunächst tiefe Rotfärbung ein. Nach einigem Stehen scheidet die dunkele Lösung unter Aufhellung stark glitzernde, braungelbe Blättchen aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig oder Aceton erhielt ich orange-goldig glitzernde Blättchen vom S. P. 180°, die sich mit dem von *Ullmann* dargestellten Dinitronaphtylphenylamin[1]) identisch erwiesen. Das Eintreten dieser Reaktion erklärt sich durch die Dissoziation des Ammoniumsalzes in Dinitrochlornaphtalin und Isochinolin. Ein Parallelversuch über die Einwirkung von Dinitrochlornaphtalin auf Anilin in alkoholischer Lösung in der Kälte bestätigt dieses.

$$C_{10}H_5(NO_2)_2NC_9H_7Cl \rightleftarrows C_{10}H_5(NO_2)_2Cl + NC_9H_7$$

$$C_{10}H_5(NO_2)_2Cl + NH_2C_6H_5 = C_{10}H_5(NO_2)_2NHC_6H_5 + HCl$$

Da in ätherischer Suspension des Salzes wegen der Unlöslichkeit eine Dissoziation ausgeschlossen ist, findet in diesem Falle keine Einwirkung von Anilin statt. Setzt man zu der alkoholischen Lösung des Salzes kurz nach dem Zusatz von Anilin Äther, so entfärbt sich die dunkelrote Lösung und scheidet nach kurzer Zeit das unveränderte Ammoniumsalz wieder aus; erst beim Stehen über Nacht scheiden sich die vor dem Ätherzusatz schon gebildeten Spuren von Dinitronaphtylphenylamin in Form vereinzelter kleiner, rotgelber Kryställchen aus. Bei der direkten Ein-

1) B. 41, 3936.

wirkung von Anilin auf das Salz verläuft die Reaktion, infolge der Löslichkeit des Salzes in Anilin, glatt in der obigen Richtung.

Ganz analog führt die Einwirkung von Toluidin auf das Dinitronaphtylisochinoliniumchlorid zu dem in schönen orangegelben Nadeln krystallsierenden Dinitronaphtyltolylamin, das bei 201° schmilzt.

b) Einwirkung von Anilin und Toluidin (p) auf die Pseudobase und ihre Äther.

Die Einwirkung von Anilin und Toluidin auf die Pseudobase und ihre Äther führt in der normalen Weise, wie in der Reihe des Dinitrophenylisochinoliniumchlorids unter Abspaltung von Dinitronaphtylamin zu den Arylisochinoliniumverbindungen.

$$(NO_2)_2 C_{10} H_5 NC_9 H_7 OH + RNH_2 = (NO_2)_2 C_{10} H_5 NH_2 + RNC_9 H_7 OH$$

$$RNC_9 H_7 OH + HCl = H_2O + RNC_9 H_7 Cl$$

Anilin löst die Pseudobase und ihre Äther in der Kälte mit tief dunkler Farbe auf. Schon nach kurzem Stehen schlägt die Farbe nach dunkelgelb um, gleichzeitig beginnt die Ausscheidung des abgespaltenen Dinitronaphtylamins. Am besten läßt man die Einwirkung in alkoholischer Suspension resp. Lösung vor sich gehen. Man löst die Pseudobase resp. ihre Äther in der 15—20fachen Menge Alkohol, versetzt mit der doppelten Menge Anilin, und kocht auf dem Wasserbade etwa 2 Stunden am Rückflußkühler. Hierbei hellt sich die Lösung unter Abscheidung von Dinitronaphtylamin vollkommen auf. Nach dem Erkalten saugt man zunächst die ausgeschiedene Hauptmenge des Dinitronaphtylamins ab und fällt die im alkoholischen Filtrat enthaltenen Reste durch Zusatz

von verdünnter Salzsäure. Im sauren Filtrat von dem noch ausgeschiedenen Niederschlag befinden sich jetzt das überschüssige Anilin als salzsaures Salz und das gebildete Phenylisochinoliniumchlorid, das über sein Quecksilberdoppelsalz in der von *Zincke*[1]) angegebenen Weise vom salzsauren Anilin getrennt und durch Zerlegung des letzteren mit Schwefelwasserstoff isoliert wird. Die Ausbeute ist noch geringer als in der Reihe des Dinitrophenylisochinoliniumchlorids. In derselben Weise führt die Einwirkung von Toluidin (p) zu dem p Tolylisochinoliniumchlorid.

c) Einwirkung von Methyl- und Äthylamin auf das Dinitronaphtylisochinoliniumchlorid und seine Pseudobase.

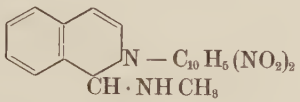
Die aliphatischen primären Amine reagieren mit dem Dinitronaphtylisochinoliniumchlorid und seiner Pseudobase unter Abspaltung von Dinitronaphtylamin und gleichzeitiger Bildung von Alkylisochinoliniumverbindungen. Sie verhalten sich also ganz ähnlich wie die primären aromatischen Amine, nur tritt in diesem Falle auch schon bei der Einwirkung auf das Isochinoliniumsalz, entgegen den beim Anilin und Toluidin gemachten Erfahrungen, Abspaltung von Dinitronaphtylamin ein.

Läßt man Methylamin auf die alkoholische Lösung des Dinitronaphtylisochinoliniumchlorids einwirken, so findet schon nach kurzem Stehen in der Kälte Abspaltung von Dinitronaphtylamin statt.

$$(NO_2)_2C_{10}H_5NC_9H_7Cl + NH_2CH_3 = (NO_2)_2C_{10}H_5NH_2 + C_9H_7N\begin{matrix}CH_3\\ \diagup\\ \diagdown\\ Cl\end{matrix}$$

1) A. 396, 122.

In derselben Weise verläuft die Reaktion mit der Pseudobase und ihren Äthern. In der Hoffnung durch Einwirkung von Methylamin auf das Dinitronaphtylisochinoliniumchlorid in einem indifferenten Lösungsmittel zu einer methylsubstituierten Aminpseudobase



zu gelangen, wurde das Isochinoliniumsalz in Benzol suspendiert und trockenes Methylamin eingeleitet. Zunächst erfolgte tiefe Dunkelrotfärbung, worauf sich dann aber sofort Dinitronaphtylamin abschied. Das gewünschte Produkt konnte also nicht erhalten werden, sondern selbst unter diesen Bedingungen fand die Spaltung in der normalen Weise statt. Am besten verläuft die Spaltung in der alkoholischen Lösung.

2 gr Dinitronaphtylisochinoliniumchlorid wurden in 40 ccm Alkohol gelöst und nach dem Versetzen mit 2 ccm 33 %iger alkoholischer Methylaminlösung etwa 2 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Schon nach kurzer Zeit trat die Abscheidung von Dinitronaphtylamin ein. Das Ende der Reaktion erkennt man an dem Umschlag der anfänglich dunkelroten Farbe der Lösung in dunkelgelb. Nach dem Erkalten wurde vom ausgeschiedenen Dinitronaphtylamin abgesaugt und in dem Filtrat die letzten Reste des Dinitronaphtylamins durch Zusatz des doppelten Volumens verdünnter Salzsäure gefällt. Das rohe Dinitronaphtylamin sieht noch gelbbraun aus, hat aber nach einmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig die richtige Farbe und den richtigen Schmelz-

punkt. Dinitronaphtylmethylamin, das durch die Dissoziation des Isochinoliniumsalzes aus Dinitrochlornaphtalin und Methylamin als Nebenprodukt noch entstanden sein könnte, ließ sich nie nachweisen[1]). In dem vom Dinitronaphtylamin befreiten Filtrat befand sich nun neben dem gebildeten Methylisochinoliniumchlorid noch das überschüssige Methylamin als salzsaures Salz. Die Trennung dieser beiden Salze ist über das schwer lösliche Quecksilberchloriddoppelsalz des Methylisochinoliniumchlorids, da das Methylaminchlorhydrat mit Quecksilberchlorid kein Doppelsalz bildet, außerordentlich einfach. Durch Zusatz einer gesättigten Quecksilberchloridlösung wurde das Quecksilberdoppelsalz des Methylisochinoliniumchlorids aus dem Filtrat ausgefällt. Der gut ausgewaschene, gelbliche Niederschlag wurde sodann in heißem Wasser gelöst und die Lösung in der Wärme durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelquecksilber befreite Lösung des Methylisochinoliniumchlorids wurde sodann vorsichtig auf dem Wasserbade eingedampft. Es hinterblieb ein gelbbraunes Öl, das wieder mit Wasser aufgenommen und zur Reinigung in der Kälte mit Tierkohle geschüttelt wurde. Beim Eindampfen des fast farblosen Filtrats erhielt ich wieder ein gelbliches Öl, das im Exsikkator über Nacht getrocknet wurde. Sodann wurde mit absolutem Alkohol aufgenommen. Auf Zusatz von Äther fiel aus dieser Lösung das Methylisochinoliniumchlorid stets als Öl. Aus diesem Grunde wurde wieder vorsichtig eingedampft. Auch aus der heißen Lösung in Chloroform kam das Methyl-

1) cf. hiergegen die Verhältnisse bei der Einwirkung des Anilins auf das Dinitronaphtylisochinoliniumchlorid.

isochinoliniumchlorid auch stets als Öl wieder heraus. Beim Stehen im Exsikkator wurde das Öl fest und krystallinisch. An der Luft zerfließt die krystallinische Masse aber infolge ihrer stark hygroskopischen Eigenschaften wieder zum Öl. Eine Analyse des Chlorids war aus diesem Grunde ausgeschlossen. Die Ausbeute betrug 0,3 gr, d. i. etwa 32 % der Theorie[1]).

Durch mehrfaches Eindampfen des Methylisochinoliniumchlorids mit verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade wurde es in das Nitrat übergeführt. Dieses hinterblieb als schwach gelblicher fester Rückstand, der keine hygroskopischen Eigenschaften mehr besaß. Bei allen Reinigungsversuchen durch Umkrystallisieren kam jedoch das Methylisochinoliniumnitrat stets als Öl wieder heraus. Für die Reinigung zur Analyse wurde deswegen das Nitrat aus der alkoholischen Lösung durch Zusatz von Äther als Öl gefällt, letzteres mit verdünnter Salpetersäure aufgenommen und die Lösung vorsichtig auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde für die Analyse im Kaliexsikkator bei Zimmertemperatur bis zur Konstanz getrocknet. Die Verbindung begann bei etwa 70° zu sintern und schmolz unscharf bei etwa 80° unter ruhiger Zersetzung. Die Stickstoffbestimmung stimmte auf eine Verbindung aus 1 Molekül Methylisochinoliniumnitrat und 1 Molekül Salpetersäure.

0,1850 gr gaben 25,4 ccm N bei 15° und 738 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2O_3 \cdot HNO_3$	Gefunden:
Mgw. = 269,12 N 15,62	15,63

1) Vergl. hiermit die Ausbeuten an Phenylisochinoliniumchlorid bei der Einwirkung von Anilin auf das Dinitrophenylisochinoliniumchlorid. A. 396, 123.

Da sich wegen der schlechten Ausbeute und der verhältnismäßig schweren Zugänglichkeit des Isochinolins eine Wiederholung der oben ausgeführten Spaltung zur Darstellung des Methylisochinoliniumchlorids und -nitrats nicht lohnte, wurden, um sicher zu gehen, zum Vergleich diese Verbindungen auf dem normalen Wege über das Isochinolinjodmethylat dargestellt. Das Methylisochinoliniumjodid wurde nach den Angaben von *Claus* und *Edinger*[1]) dargestestellt und durch Schütteln mit frischgefälltem Chlorsilber in der wässrigen Lösung in das Chlorid übergeführt. Aus dem Filtrat vom Jodsilber wurde durch vorsichtiges Eindampfen das Methylisochinoliniumchlorid gewonnen. Aus Alkohol-Äther umkrystallisiert, bildet es einen in farblosen Nädelchen krystallisierenden Körper. Es ist hygroskopisch und besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt. Eigenschaften, die von den Angaben *Hantzsch*[2]) über das Methylisochinoliniumchlorid abweichen. Die Verbindung wurde sodann zu verschiedenen Malen auf dem Wasserbade vorsichtig mit verdünnter Salpetersäure eingedampft. Der Rückstand wurde zur Analyse im Kaliexsikkator bei Zimmertemperatur getrocknet. Die Stickstoffbestimmung ergab in diesem Falle ebenfalls einen Wert, der auf eine Verbindung aus 1 Molekül Methylisochinoliniumnitrat und 1 Molekül Salpetersäure stimmte.

0,2004 gr gaben 26,5 ccm N bei 14° und 755 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2O_3 \cdot HNO_3$	Gefunden:
Mgw. = 269,12 N 15,62	15,48

1) J. pr. 38, 492.

2) B. 42, 81.

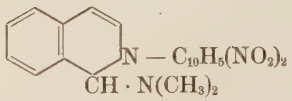
Das aus der wässrigen Lösung des Methylisochinoliniumnitrats mit Platinchlorid gefällte und durch Auskochen mit heißem Wasser gereinigte, schwach gelbliche Platindoppelsalz hatte einen Schmelzpunkt von 230°. Bei derselben Temperatur schmolz auch das aus dem bei der Methylaminspaltung erhaltenen Nitrat dargestellte Platindoppelsalz. Ein Mischschmelzpunkt der beiden Verbindungen ergab keine Depression. Somit ist nun ganz sicher bewiesen, daß die Einwirkung von Methylamin auf das Dinitronaphtylisochinoliniumchlorid ganz analog der Einwirkung von primären aromatischen Aminen auf das Dinitrophenylisochinoliniumchlorid verläuft unter Bildung von Methylisochinoliniumchlorid, das allerdings infolge der geringen Ausbeute und eintretenden Nebenreaktionen (vergl. allgemeinen Teil) nie ganz rein erhalten werden konnte.

Äthylamin verhält sich gegen das Dinitronaphtylisochinoliniumchlorid in allen Punkten genau analog dem Methylamin, nur verlaufen hier die Reaktionen noch weniger einheitlich. Das in diesem Falle abgespaltene Dinitronaphtylamin ist entschieden bedeutend unreiner. Die Spaltung tritt hier ebenfalls auch beim Einleiten von trockenem Äthylamin in die benzolische Suspension des Isochinoliniumsalzes ein.

d) Einwirkung von Dimethyl- und Diäthylamin auf das Dinitronaphtylisochinoliniumchlorid.

Die Einwirkung von Dimethylamin kann in dreifacher Weise verlaufen. So fällt es in den alkoholischen Lösungen des Isochinoliniumsalzes, wenn es nicht im Überschuß vorhanden ist, genau wie Ammo-

niak die entsprechenden Äther der Pseudobase. Bei einem Überschuß von Dimethylamin entsteht dagegen unter denselben Bedingungen die dimethylsubstituierte Aminpseudobase, die dann beim weiteren Erwärmen mit Dimethylamin Dinitronaphtylamin abspaltet.



$$C_{10}H_5(NO_2)_2C_9H_7N \cdot Cl + HN(CH_3)_2 = C_{10}H_5(NO_2)_2C_9H_7N \cdot N(CH_3)_2 + HCl$$

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde 1 gr Dinitronaphtylisochinoliniumchlorid in 20 ccm Methylalkohol gelöst, ganz schwach angewärmt und sodann mit 4 ccm 33 %iger alkoholischer Dimethylaminlösung versetzt. Sofort fiel ein blaustichigschwarzer, krystallinischer Niederschlag, der nach einigem Stehen abgesaugt und mit kaltem Methylalkohol und Äther gewaschen wurde. Die Ausbeute betrug 0,9 gr, d. i. 97 % der Theorie. Zu derselben Verbindung gelangt man, wenn man in die benzolische Suspension des Dinitronaphtylisochinoliniumchlorids trockenes Dimethylamin einleitet. Man filtriert die stark dunkel gefärbte Lösung vom ausgeschiedenen Dimethylaminchlorhydrat ab und fällt in dem Filtrat das Reaktionsprodukt mit Benzin aus. Die Verbindung zeigt das typische Verhalten der Deckerschen Pseudoammoniumamide. So geht sie unter dem Einfluß von verdünnten Säuren, selbst von verdünnter Essigsäure, leicht in das Isochinoliniumsalz zurück. Beim Aufkochen mit Alkoholen geht sie in die betreffenden Alkyläther der Pseudobase über.

$$C_{10}H_5(NO_2)_2C_9H_7N \cdot N(CH_3)_2 + CH_3OH = C_{10}H_5(NO_2)_2C_9H_7N \cdot OCH_3 + NH(CH_3)_2$$

Das bei dieser Reaktion gleichzeitig freigewordene Dimethylamin ließ sich sehr leicht nachweisen.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser und in Benzin. Schwer löslich in Äther. Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol. Aus diesen Lösungen fällt Benzin die Verbindung in Form stark glitzernder, tief blaustichiger, dunkler Schüppchen, die unscharf bei etwa 155° unter Zersetzung schmelzen. Auch aus Alkohol läßt sich die Verbindung bei Gegenwart eines guten Überschusses von Dimethylamin umkrystallisieren. Für die Analyse krystallisiert man am besten aus Benzol-Benzin um. Getrocknet wurde im luftverdünnten Raume bei etwa 50°.

I. 0,1552 gr gaben 18,9 ccm N bei 16° und 745 mm[1]).
II. 0,1612 „ „ 20,0 „ N „ 16° „ 745 mm[2]).
III. 0,1097 „ „ 13,7 „ N „ 16° „ 748 mm[3]).

Berechnet für $C_{21}H_{18}N_4O_4$	Gefunden:		
Mgw. = 390,18	I.	II.	III.
N 14,36	13,95	14,21	14,36

Auch die Äther der Pseudobase gehen in der alkoholischen Lösung bei Einwirkung eines großen Überschusses von Dimethylamin in die Verbindung über. Es handelt sich also genau wie bei der Umwandlung der verschiedenen Äther in einander ebenfalls um Massenwirkung.

---

1) Umkrystallisiert aus dimethylaminhaltigem Alkohol.

2) Nicht umkrystallisiert; aus analysenreinen Substanzen dargestellte Verbindung.

3) Umkrystallisiert aus Benzol-Benzin.

Eigentümlich ist die unter dem Einfluß von Dimethylamin erfolgende Abspaltung von Dinitronaphtylamin aus der dimethylsubstituierten Aminpseudobase. Was den Reaktionsmechanismus hierbei angeht, so verweise ich hier nur auf das im allgemeinen Teile darüber Gesagte. 3 gr Isochinoliniumsalz wurden in 60 ccm Alkohol gelöst, mit 12 ccm 33 %iger alkoholischer Dimethylaminlösung versetzt und sodann auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Die zunächst ausgeschiedene Dimethylaminverbindung unterliegt hierbei sehr bald der Zersetzung. Schon nach etwa einer Stunde begann die Ausscheidung von fast reinem Dinitronaphtylamin. Die Farbe der Lösung hellte sich hierbei in gelb auf. Nach etwa 2 Stunden war die Spaltung beendet. Nach dem Erkalten wurde vom ausgeschiedenen Dinitronaphtylamin abgesaugt und das Filtrat durch Zusatz des doppelten Volumens verdünnter Salzsäure angesäuert. Hierbei fiel eine kleine Menge eines klebrigen, gelbbraunen Niederschlages (0,8 gr). In dem Filtrat hiervon entstand durch Zusatz von Quecksilberchlorid eine kaum wahrnehmbare Trübung. Eine quaternäre Ammoniumverbindung war, wie vorauszusehen war, also nicht entstanden. Die Lösung konnte also nur das Benzderivat des fraglichen Aldehydalkohols enthalten. Hierfür sprach auch die Beobachtung, daß eine Probe des Filtrats beim vorsichtigen Eindampfen auf dem Wasserbade völlig verharzte. Gleichzeitig wurde ein deutlicher vanilleartiger Geruch wahrgenommen. Eine Probe zeigte die Löslichkeit des entstandenen Reaktionsproduktes in Äther. Aus diesem Grunde wurde die salzsaure Lösung gut ausgeäthert. Der ätherische Auszug hinterließ beim Abdunsten im Vakuum bei

Zimmertemperatur ein gelbliches Öl von heliotropartigem Geruch, das durch Stehen im Kalkexsikkator von dem noch vorhandenen Wasser befreit wurde. Ausbeute 0,4 gr. Die ausgeätherte salzsaure Lösung verharzte beim Eindampfen nicht mehr, ein klarer Beweis, daß ihr das Reaktionsprodukt völlig entzogen war. Im Anschluß hieran behandelte ich auch die durch Salzsäure aus der ursprünglichen Lösung gefällten 0,8 gr des braunen, klebrigen Niederschlages mit Äther, und konnte ihn so in Dinitronaphtylamin und nicht ganz reines, gelbbraunes Öl, das stets noch etwas Dinitronaphtylamin enthält, zerlegen. Ich erhielt so noch 0,25 gr Öl. Versuche, das Aldehydöl mit Anilin oder Phenylhydrazin zu fixieren, sahen bei den geringen Mengen nicht gerade sehr verheißungsvoll aus. Es wurden deshalb mit dem gesamten Rest Versuche mit Nitrophenylhydrazin (p) gemacht. Hier erfolgte tatsächlich Reaktion, die allerdings in nur sehr geringer Ausbeute zu einem schön roten Körper führte. Zu diesem Zweck wurde das Öl in etwas Eisessig gelöst, und die Lösung mit einer Lösung von Nitrophenylhydrazinchlorhydrat in Eisessig, der das gleiche Volumen einer wässrigen Natriumacetatlösung zugefügt war, versetzt. Durch schwaches Erwärmen wurde die Reaktion beschleunigt. Hierbei schied sich sehr bald in leider nur geringer Menge ein schön roter, scheinbar krystallinischer Körper aus. Die Mutterlaugen hiervon wurden mit Wasser gefällt. Durch Auskochen mit Benzol ließ sich der Körper reinigen. Das Benzol enthielt eine geringe Menge eines gelben Körpers, der auf Zusatz von Benzin ausfiel. Das rote Produkt sinterte bei etwa 175° unter Dunkelfärbung und schmolz sehr unscharf bei etwa

185—190° unter Zersetzung. Leider war die so erhaltene Menge so gering, daß eine Analyse unmöglich war.

Es wurde nun auch noch die Einwirkung des Diäthylamins auf das Dinitronaphtylisochinoliniumchlorid untersucht. In den alkoholischen Lösungen führte diese unter allen Umständen zunächst stets zu den Äthern der Pseudobase. Die diäthylsubstituierte Aminpseudobase konnte, wie es beim Dimethylamin der Fall ist, auf diese Weise nie erhalten werden. Kocht man die Äther der Pseudobase mit Diäthylamin in alkoholischer Lösung am Rückflußkühler, so findet auch hier Abspaltung von Dinitronaphtylamin statt. Allerdings verläuft die Reaktion hier nicht so glatt wie im Falle des Dimethylamins. Das abgespaltene Dinitronaphtylamin ist dunkelbraun und sehr unrein. Die Diäthylaminpseudobase wurde durch Einwirkung von trockenem Diäthylamin auf die Suspension des Isochinoliniumsalzes in Benzol erhalten. Aus dem vom salzsauren Diäthylamin befreiten, dunkelrot gefärbten Filtrat fällt Benzin zunächst Spuren von Dinitronaphtylamin. Aus dem Filtrat hiervon erhält man beim Eindunsten am Abzug die Diäthylaminpseudobase als wenig charakteristischen, dunkelvioletten Körper, der durch sein Verhalten gegen verdünnte Säuren und gegen Alkohole als Pseudoammoniumamid identifiziert wurde. Da es der Verbindung an Krystallisationsfreudigkeit fehlte, wurde sie nicht näher untersucht. Vielmehr wurden im Anschluß hieran die Verhältnisse bei der Einwirkung des Ammoniaks auf das Dinitronaphtylisochinoliniumchlorid näher untersucht.

e) Einwirkung von Ammoniak auf das Dinitronaphtylisochinoliniumchlorid.

Wie schon im allgemeinen Teile erwähnt wurde, konnte die der Pseudobase entsprechende einfache Aminbase unter keinen Bedingungen erhalten werden. Versuche, sie ähnlich wie bei der Dimethylaminbase durch Massenwirkung aus den Äthern der Pseudobase zu erhalten, verliefen durchaus negativ. Zu diesem Zweck wurde 1 gr analysenreines Isochinoliniumsalz in 20 ccm Methylalkohol gelöst und durch die Lösung längere Zeit ein kräftiger Strom von Ammoniak geleitet. Der zunächst ausgefallene rote Methyläther der Pseudobase änderte seine Farbe nicht. Das trockene Produkt besaß den unscharfen Schmelzpunkt von 150°. Viel Aminbase konnte also auf diesem Wege auf keinen Fall gebildet worden sein. Die Stickstoffbestimmung zeigte dann auch in der Tat, daß nur Spuren der einfachen Aminbase dem Methyläther der Pseudobase beigemischt sein konnten. Aus den Mutterlaugen von dem Reaktionsprodukt hatten sich am nächsten Morgen noch 0,03 gr Dinitronaphtylamin ausgeschieden. Zur Analyse wurde im luftverdünnten Raum bei Zimmertemperatur getrocknet.

0,1714 gr gaben 17,3 ccm N bei 17° und 751 mm.

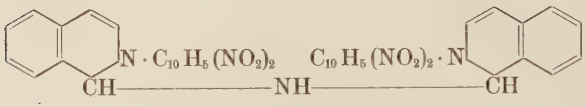
Berechnet für $C_{20}H_{15}N_3O_5$ (Methyläther)	Gefunden:
Mgw. = 377,15 N 11,14	11.60

Das Gleichgewicht der Reaktion:

$$C_{10}H_5(NO_2)_2C_9H_7N \cdot OCH_3 + NH_3 \rightleftarrows C_{10}H_5(NO_2)_2C_9H_7N \cdot NH_2 + CH_3OH$$

ist also unter den waltenden Bedingungen fast ganz nach links verschoben.

Es bestand also nur noch die Möglichkeit, die Verbindung durch die Einwirkung von trockenem Ammoniak auf die benzolische Suspension des Isochinoliniumsalzes zu fassen. Die Versuche zeigten jedoch bald, daß auch diese Reaktion nicht einheitlich in der gewünschten Richtung verlief. Es entstand die folgende Verbindung:



1 gr Dinitronaphtylisochinoliniumchlorid wurden in 20 ccm Benzol suspendiert und in die Suspension trockenes Ammoniakgas eingeleitet. Es erfolgte sofort Lösung mit tief dunkelroter Farbe. Nach dem Übersättigen mit Ammoniak wurde vom ausgeschiedenen Ammoniumchlorid abfiltriert, und das Filtrat mit viel Benzin versetzt. Beim Reiben an der Wandung des Gefäßes schied sich ein schwarzer Körper aus, der nach etwa ½stündigem Stehen abgesaugt wurde. Die Ausbeute betrug 0,25 gr. Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes steckte noch in dem Filtrat und blieb beim Abdunsten desselben als rotviolettes Produkt zurück. Einheitlich ist nur die geringe Menge des schwarzen Niederschlages. Beide Produkte sind leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol. Unlöslich in Benzin. Hierdurch werden sie aus ihren Lösungen wieder gefällt. Zunächst wurde die schwarze Verbindung näher untersucht. Für die Analyse wurde sie aus analysenreinen Substanzen dargestellt und im

luftverdünnten Raume bei Zimmertemperatur getrocknet. Sie schmilzt unscharf bei etwa 110°.

0,1162 gr gaben 14,2 ccm N bei 17° und 748 mm.

Berechnet für $C_{38}H_{25}N_7O_8$ (2 Mol. Aminbase — NH_3) Gefunden:

Mgw. = 707,17 N 13,87 13,99

Durch ihr ganzes Verhalten kennzeichnet sich die Verbindung als ein Derivat eines Pseudoammoniumamids. So bildet sie mit verdünnten Säuren, selbst mit verdünnter Essigsäure, leicht das Isochinoliniumsalz zurück. In warmem Methylalkohol löst sie sich mit dunkelroter Farbe. Beim Erkalten scheidet die Lösung die charakteristischen roten Nädelchen des Methyläthers der Pseudobase aus. Das gleichzeitig frei gewordene Ammoniak konnte ebenfalls einwandfrei nachgewiesen werden.

$$C_{10}H_5(NO_2)_2C_9H_7N \cdot NH \cdot NC_9H_7C_{10}H_5(NO_2)_2 + 2\,CH_3OH = NH_3 + 2\,C_{10}H_5(NO_2)_2C_9H_7N \cdot OCH_3$$

Das als Hauptprodukt bei der Einwirkung von Ammoniak auf das Isochinoliniumsalz in benzolischer Suspension erhaltene rotviolette Produkt wurde in wenig Benzol gelöst. Die Lösung filtriert und das Filtrat mit Benzin gefällt. Ich erhielt so ein rotviolettes Pulver, das zur Hauptmenge in verdünnter Salzsäure unter Regeneration des Isochinoliniumsalzes löslich war, es blieb aber stets ein unerquicklicher, unlöslicher Rückstand. Genau so verhielt es sich mit der Löslichkeit in Alkoholen, auch hier blieb stets ein ungelöster Rückstand, während die filtrierte Lösung die betreffenden Alkyläther der Pseudobase ausschied. Eine andere Reinigung des rotvioletten Pulvers als durch Umfällen aus Benzol-Benzin war nicht möglich.

Die so erhaltene Substanz begann bei etwa 40° zu sintern und schmolz sehr unscharf bei etwa 105°. Zur Analyse wurde im luftverdünnten Raume bei Zimmertemperatur getrocknet.

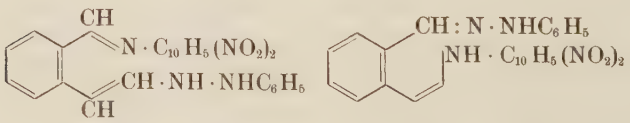
0,1664 gr gaben 17,5 ccm N bei 17° und 757 mm.

Berechnet für $C_{38}H_{25}N_7O_8$ (2 Mol. Aminbase — NH_3)	Gefunden:
Mgw. = 707,17 N 13,87	12,18

Läßt man Ammoniak auf die alkoholische Lösung des Dinitronaphtylisochinoliniumchlorids einwirken und kocht dabei am Rückflußkühler, so findet auch hier Abspaltung von Dinitronaphtylamin statt. Jedoch war das abgespaltene Dinitronaphtylamin so unrein, daß es keinen Wert hatte, den Reaktionsverlauf näher zu verfolgen.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Dinitronaphtylisochinoliniumchlorid.

Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf die alkoholische Lösung des Dinitronaphtylisochinoliniumchlorids führt sowohl in der Wärme als auch schon in der Kälte zu dem rotbraunen Phenylhydrazid.



5 gr Dinitronaphtylisochinoliniumchlorid wurden in 100 ccm Alkohol gelöst und die warme Lösung nach und nach mit 5 ccm Phenylhydrazin, die mit einigen ccm Alkohol verdünnt waren, versetzt. Es

trat zunächst Rotfärbung ein, sodann schied sich ein rotbraunes, zunächst noch etwas schmieriges Produkt aus. Beim Reiben an den Wandungen und beim Stehen wurde das Reaktionsprodukt deutlich krystallin. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und zur Entfernung des noch überschüssigen Phenylhydrazins zunächst mit heißem Alkohol, darauf mit heißem, etwas salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen. Die Ausbeute betrug 5 gr.

Das Dinitronaphtylisochinoliniumphenylhydrazid ist unlöslich in Wasser und Äther. Fast unlöslich in Methyl- und Äthylalkohol. Schwer löslich in warmem Benzol, löslich in warmem Chloroform. Durch Zusatz von Benzin wird es aus diesen Lösungen wieder krystallin gefällt. Am besten krystallisiert man aus warmem Aceton um. Braunrote Schüppchen mit goldigem Schimmer, die bei etwa 145° unter plötzlicher Zersetzung schmelzen. Zur Analyse wurde im luftverdünnten Raume bei Zimmertemperatur getrocknet.

I. 0,1545 gr gaben 0,3735 gr CO_2 und 0,0588 gr H_2O.
II. 0,1773 „ „ 23,9 ccm N bei 19° und 758 mm.

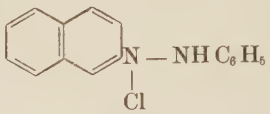
Berechnet für $C_{25}H_{19}N_5O_4$		Gefunden:	
Mgw. = 453,21		I.	II.
C	66,19	65,93	—
H	4,23	4,26	—
N	15,45	—	15,51

Unter dem Einfluß von alkoholischer Salzsäure spaltet das Phenylhydrazid Dinitronaphtylamin ab unter Bildung des schon von *Zincke* und *Weißpfennig*[1]) isolierten Anilinoisochinoliniumchlorids.

1) A. 396, 127.

Anilinoisochinoliniumchlorid und einige Umwandlungsprodukte.

a) Anilinoisochinoliniumchlorid.



Die Abspaltung von Dinitronaphtylamin aus dem braunroten Phenylhydrazid vollzieht sich ausserordentlich leicht und glatt unter dem Einfluß von alkoholischer Salzsäure.

$$C_{10}H_5(NO_2)_2C_9H_7N \cdot N_2H_2C_6H_5 + HCl = C_{10}H_5(NO_2)_2NH_2 + C_9H_7N\begin{matrix}NHC_6H_5\\ \diagup\\ \diagdown\\ Cl\end{matrix}$$

Da das Dinitronaphtylisochinoliniumchlorid bedeutend leichter zugänglich ist als das Dinitrophenylisochinoliniumchlorid, ist dieses der bequemste Weg für die Gewinnung größerer Mengen von Anilinoisochinoliniumchlorid.

5 gr gut ausgewaschenes Phenylhydrazid wurden in 50 ccm Alkohol suspendiert und mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt. Schon nach kurzer Zeit tritt die Spaltung ein, was man aus dem Umschlag der Farbe in Gelb erkennt. Nachdem man etwa 1—2 Stunden erhitzt hat, läßt man erkalten. Das ausgeschiedene Dinitronaphtylamin, das übrigens sehr rein war, wurde abgesaugt und die im Filtrat enthaltenen letzten Reste durch Zusatz des gleichen Volumens Wasser ausgefällt. Das Filtrat hiervon war gelb gefärbt und wurde vorsichtig

auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft. Der braune ölige Rückstand wurde wieder mit Wasser aufgenommen, von dem noch ungelöst gebliebenen Rest Dinitronaphtylamin abfiltriert, und das Filtrat zur Reinigung in der Kälte mit Tierkohle geschüttelt. Sodann wurde wieder vorsichtig eingedampft und der Rückstand über Nacht in Vakuumexsikkator getrocknet. Hierauf wurde mit Methylalkohol aufgenommen, filtriert und aus dem Filtrat durch vorsichtigen Zusatz von Äther das Anilinoisochinoliniumchlorid als gelbliches, krystallinisches Salz in einer Ausbeute von etwa 3 gr gefällt. Die Eigenschaften der Verbindung stimmten genau mit dem in der Reihe des Dinitrophenylisochinoliniumchlorids isolierten Anilinoisochinoliniumchlorid überein[1]). Für die Analyse wurde aus Methylalkohol-Äther umkrystallisiert. Die Resultate bestätigten die früheren Beobachtungen, daß die Krystalle des Anilinoisochinoliniumchlorids 1 Mol Krystallwasser enthalten. S. P. 198—200°.

I. 0,1496 gr, lufttrocken, gaben 13,2 ccm N bei 14° und 753 mm.
II. 0,2217 „ „ verloren bei 50° im luftverdünnten Raum 0,0151 gr H_2O.
III. 0,2066 „ wasserfrei, gaben 0,1149 gr AgCl.

Berechnet für $C_{15}H_{13}N_2Cl \cdot H_2O$		$C_{15}H_{13}N_2Cl$		Gefunden:		
Mgw. = 274,58		Mgw. = 256,57		I.	II.	III.
N	10,20	—	—	10,30	—	—
H_2O	6,85	—	—	—	6,81	—
Cl	—	—	13,82	—	—	13,76

Von den Umwandlungsprodukten des Anilinoisochinoliniumchlorids wurden das dunkelrote Alkaliprodukt und das Cyanid dargestellt und näher untersucht.

1) A. 396, 127.

b) Alkaliprodukt des Anilinoisochinoliniumchlorids.

Alkalien und Soda fällen in der wässrigen Lösung des Anilinoisochinoliniumsalzes einen dunkel- bis braunroten Körper, der in verdünnter Salzsäure unter Regeneration des Ammoniumsalzes löslich ist. Bei Anwendung von Ammoniak ist die Fällung nicht vollständig. Auch wurde dieses wegen der Möglichkeit der Bildung der Aminpseudobase für die Ausfällung der roten Verbindung nicht angewandt. Die trockene, dunkelrote Verbindung besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt. Sie beginnt schon unter 100° zu sintern und zersetzt sich bei etwa 150° vollständig. Versuche, die Verbindung durch Umkrystallisieren zu reinigen, verliefen durchaus negativ. In den meisten Lösungsmitteln ist sie mit roter Farbe leicht löslich, läßt sich jedoch aus diesen Lösungen nicht wieder in guter Form gewinnen. Was die von *Zincke* und *Weißpfennig* gemachte Beobachtung angeht, daß beim Lösen in Methyl- und Äthylalkohol beim Erwärmen ein nur schwach gefärbter Rückstand ungelöst bleibt, so kann ich dieselbe bestätigen. Ob dieser Rückstand aber, wie vermutet, die Pseudobase des Anilinoisochinoliniumchlorids ist, oder ob er erst durch die Einwirkung der Alkohole auf die rote Verbindung entstanden ist, läßt sich nicht entscheiden. Warum sollte außerdem die Pseudobase im vorliegenden Falle mit den Alkoholen nicht unter Ätherbildung reagieren? Zu den Äthern der Pseudobase würde ja auch eine Anlagerung von Alkoholen an die rote Azoverbindung führen können. Kurz, über die Herkunft und Natur des beobachteten, in Alkoholen unlöslichen Rückstandes des roten Alkali-

produktes läßt sich vorerst noch nichts näheres sagen. Beim Lösen der roten Verbindung in indifferenten Lösungsmitteln wie Benzol und Äther blieben nur Spuren einer sehr schwach gefärbten Verbindung zurück. Eine einwandfreie Methode zur Trennung der beiden Verbindungen wurde nicht gefunden. Eine Entscheidung der Frage, ob die rote Verbindung wirklich ein Gemisch von Pseudobase und Azokörper ist, konnte also nur die direkte Analyse des roten Alkaliproduktes bringen. Für die Darstellung der Analysensubstanz löste ich 1 gr analysenreines Anilinoisochinoliniumchlorid in 100 ccm Wasser und versetzte die Lösung mit einem großen Überschuß von reiner $^2/_1$ n Sodalösung (etwa 20 ccm). Es fiel zunächst ein rotbrauner, klebriger Niederschlag, der aber beim Stehen über Nacht krystallinisch wurde. Er wurde abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen, und im luftverdünnten Raume bei Zimmertemperatur getrocknet.

I. 0,1970 gr gaben 0,5718 gr CO_2 und 0,0972 gr H_2O.
II. 0,1956 „ „ 0,5762 „ CO_2[1]).
III. 0,1674 „ „ 18,3 ccm N bei 14° und 752 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2$ (Azokörper)		Gefunden:		
Mgw. = 220,10		I.	II.	III.
C	81,78	79,16	80,34	—
H	5,49	5,52	—	—
N	12,73	—	—	12,75

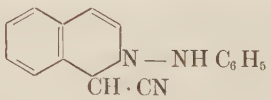
Der Stickstoffgehalt der Pseudobase beträgt dagegen nur 11,77 %. Die Zahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff sind für die Pseudobase: C = 75,59;

1) Hier wurde auf nassem Wege mit Chromsäure verbrannt.

H = 5,92. In dem roten Alkaliprodukt scheint also ein Gemisch aus Azokörper und Pseudobase vorzuliegen, in dem allerdings die Menge der Azoverbindung vorherrscht. Die Zusammensetzung des Gemisches scheint von der Konzentration und Stärke des zur Darstellung verwandten Alkalis abhängig zu sein.

Suspendiert man das rote Alkaliprodukt des Anilinoisochinoliniumchlorids in einer wässrigen Lösung von Cyankalium und läßt unter häufigem Schütteln einige Tage stehen, so verschwindet die dunkelrote Färbung des Körpers. Die Verbindung ist zum Schluß nur noch schwach rosa gefärbt. Auch wurde ein deutlicher Carbylamingeruch wahrgenommen. Nach dem Filtrieren wäscht man gut mit Wasser aus. Hierauf kocht man den Niederschlag mit etwas Methylalkohol auf und filtriert von etwaigen Schmieren ab. In dem rötlichgelben Filtrat fällt auf Zusatz von Wasser nach einigem Stehen das in fein verfilzten Nädelchen krystallisierende Nitril der Isochinaldinsäure vom S. P. 93°, (vergl. die folgenden Seiten). Es ist also zunächst durch Addition von durch die Hydrolyse des Cyankaliums freigewordener Blausäure aus dem roten Azokörper das Cyanid der Anilinoverbindung gebildet, das dann unter dem Einfluß des Cyankaliums weiter umgewandelt worden ist.

c) Anilinoisochinoliniumpseudocyanid.



1 gr Anilinoisochinoliniumchlorid wurde in 50 ccm Wasser gelöst und die Lösung mit einer konzentrierten

Cyankaliumlösung im Überschuß versetzt. Es entstand zunächst eine rote, ölige Fällung, die sich aber bald zu einem festen, fleischfarbigen Klumpen zusammenballte. Hiervon wurde nach einigem Stehen die Cyankaliumlösung abgegossen, sodann wurde durch Dekantieren mit Wasser ausgewaschen. Hierauf wurde das Reaktionsprodukt in einem Reagensrohr mit etwas Methylalkohol übergossen und aufgekocht, wobei sich die Lösung tief dunkelrot färbte, der Körper zunächst wieder ölig wurde, dann aber beim Reiben zu einem schwach fleischfarbigen Pulver erstarrte. Die Ausbeute betrug 0,5 gr d. i. etwa 56 % der Theorie. Direkt gut krystallinisch erhält man die Verbindung, wenn man bei der Darstellung in methylalkoholischer Lösung arbeitet. In Methyl- und Äthylalkohol ist die Verbindung in der Wärme mit dunkelroter Farbe löslich, beim Abkühlen der Lösung hellt sich die Farbe in schwach gelblich auf, gleichzeitig scheidet sich das Anilinoisochinoliniumpseudocyanid in fast farblosen, schwach rosa angehauchten Nädelchen vom S. P. 110° wieder aus. Beim Schmelzen tritt Dunkelfärbung ein, die aber nach kurzer Zeit wieder verschwindet. Die rote Farbe der warmen Lösungen des Cyanids ist durch die Bildung einer sehr geringen Menge des Azokörpers aus dem Cyanid durch Abspaltung von Blausäure bedingt, eine Reaktion, die beim Abkühlen wieder zurückgeht. In Äther ist das Cyanid mit gelb-roter Farbe löslich; in Eisessig löst es sich unter Entwicklung von Blausäure zum Anilinoisochinoliniumacetat. Leicht löslich in Benzol. Sehr leicht löslich in Chloroform und Aceton. Schwer löslich in Benzin. Die kalten Lösungen sind schwach gelb-rot, die warmen tief dunkelrot gefärbt. Zur Analyse wurde

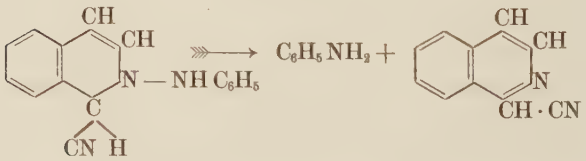
im luftverdünnten Raume bei Zimmertemperatur getrocknet.

0,1618 gr gaben 24,0 ccm N bei 15° und 744 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{13}N_3$	Gefunden:
Mgw. = 247,12 N 17,01	17,02

Unter dem Einfluß von konzentrierter Salzsäure geht das Anilinoisochinoliniumpseudocyanid zur Hauptmenge in das Anilinoisochinoliniumchlorid über. Jedoch entsteht dabei aber auch eine geringe Menge einer schwach gelblichen Verbindung, die als Nebenprodukt ungelöst zurückbleibt. Ausbeute und schlechte Eigenschaften der Verbindung verhinderten ihre nähere Untersuchung.

d) Überführung des 1-Anilino-2-cyan-1,2-dihydroisochinolins (Anilinoisochinoliniumpseudocyanid) in das Nitril der Isochinaldinsäure.



Zu diesem Zweck wurde das Anilinoisochinoliniumpseudocyanid in wenig Methylalkohol suspendiert und die Suspension mit etwas festem Kaliumcyanid versetzt. Sodann wurde am Rückflußkühler solange gekocht, bis alles Anilinoisochinoliniumpseudocyanid in Lösung gegangen war und die zunächst dunkelrote Farbe der Lösung in Gelbrot umgeschlagen war. Aus der klaren Lösung fällte nun ein Zusatz von Wasser

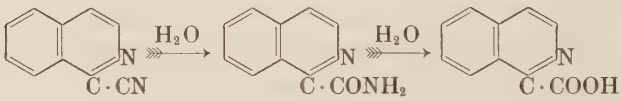
einen schwach gelblichen, in fein verfilzten Nadeln krystallisierenden Körper, der bei seiner näheren Untersuchung als das Nitril der Isochinaldinsäure erkannt wurde. Nach dem Absaugen wurde das Filtrat zur Zurückdrängung der Hydrolyse des überschüssigen Cyankaliums mit Natronlauge versetzt. Durch Äther konnte nun das bei der Reaktion abgespaltene Anilin aus dem alkalischen Filtrat leicht ausgezogen werden. Nach dem Abdunsten des Äthers ließ sich der ölige Rückstand einwandfrei durch die bekannten Reaktionen (violette Färbung mit Chlorkalk, Bildung von Carbylamin, schwefelsaures Salz) als Anilin identifizieren.

Das Isochinaldinsäurenitril ist sehr leicht löslich in Methylalkohol. Umkrystallisiert wurde aus Methylalkohol-Wasser. Fast farblose, fein verfilzte Nädelchen vom Schmelzpunkt 93°. Aus viel heißem Wasser erhält man den Körper in Form fast farbloser, feiner Nadeln. Die Farbe der Lösungen des Nitrils ist auch in der Wärme nur schwach gelblich. Man erhält die Verbindung auch bei der Einwirkung von Natriummethylat auf die methylalkoholische Suspension des Anilinoisochinoliniumpseudocyanids in der Kälte. Wässriges Alkali spaltet dagegen beim schwachen Anwärmen aus dem Pseudocyanid Blausäure ab, unter Bildung der roten Azoverbindung, jedoch verläuft die Reaktion durchaus nicht einheitlich, so entsteht noch ein anderes schwach gelbliches Nebenprodukt, das beim Lösen des roten Alkaliproduktes in verdünnter Salzsäure zurückbleibt. Außerdem macht sich bei allen diesen Versuchen stets ein deutlicher Carbylamingeruch bemerkbar. Zur Analyse wurde das Isochinaldinsäurenitril im luftverdünnten Raume bei Zimmertemperatur getrocknet.

I. 0,1592 gr gaben 0,4546 gr CO_2 und 0,0576 gr H_2O.
II. 0,1378 „ „ 21,5 ccm N bei 13° und 745 mm.

Berechnet für $C_{10}H_6N_2$		Gefunden:	
Mgw. = 154,07		I.	II.
C	77,89	77,88	—
H	3,93	4,05	—
N	18,19	—	18,08

Verseifung des Isochinaldinsäurenitrils zum Isochinaldinsäureamid und zur Isochinaldinsäure.



Durch konzentrierte Salzsäure wird das Nitril der Isochinaldinsäure selbst beim Kochen kaum angegriffen; aus der Lösung fällt auf Zusatz von Wasser die Hauptmenge des unveränderten Nitrils wieder aus. Durch Lösen des Nitrils in konzentrierter Schwefelsäure und schwaches Erwärmen im Wasserbade, geht es in das Isochinaldinsäureamid über, das durch Zusatz von Alkali bis zur schwach alkalischen Reaktion aus der Lösung ausgeschieden wird.

Am glattsten erfolgt die Verseifung des Isochinaldinsäurenitrils durch 33 %ige Kalilauge. 1 gr Nitril wurde in 10 ccm 33 %iger Kalilauge suspendiert und zur besseren Benetzung mit etwas Alkohol versetzt. Beim Kochen bilden sich zunächst kleine, dunkle Öltröpfchen, die nach einiger Zeit in Lösung gehen. Kurz darauf scheidet die Lösung aber einen schwach

bräunlichen, krystallinischen Körper ab, der beim weiteren Kochen am Rückflußkühler nach einiger Zeit wieder vollkommen in Lösung geht. Gleichzeitig bemerkt man eine starke Ammoniakentwicklung.

Bei einem Ansatz wurde der zunächst ausgeschiedene, schwach bräunliche Körper direkt abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen, auf Ton abgepreßt, und nach dem Trocknen aus Benzol umkrystallisiert. S. P. 168—169°. Ein Mischschmelzpunkt mit dem mir von Herrn Professor Dr. *A. Reissert* in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellten Isochinaldinsäureamid[1]) zeigte keine Depression. Die Verbindung ist also mit dem Isochinaldinsäureamid identisch.

Durch weiteres Kochen des Amids mit 33 %iger Kalilauge läßt sich die Verseifung bis zur Isochinaldinsäure durchführen. Das Amid geht, wie schon oben erwähnt wurde, hierbei klar in Lösung. Aus der heißen Lösung scheidet sich beim Erkalten das Kaliumsalz der Isochinaldinsäure in kleinen, weißen Nädelchen aus. Zur Darstellung der freien Isochinaldinsäure wurde dieses abgesaugt, in Wasser gelöst und die Lösung mit etwas Natriumacetat versetzt und mit Essigsäure angesäuert. Sodann wurde zum Sieden erhitzt und durch Zusatz einer Lösung von Kupfersulfat das Kupfersalz der Isochinaldinsäure ausgefällt. Das gut ausgewaschene Kupfersalz wurde in heißem Wasser suspendiert und sodann durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Kupfersulfid wurde noch heiß abfiltriert und aus dem Filtrat durch Eindampfen auf dem Wasserbade die freie Isochinaldinsäure gewonnen. Zur Reinigung wurde sie mit Chloroform

1) B. 38, 3428.

aufgenommen, filtriert und wiederum zur Trockene eingedampft. Aus Benzol erhielt ich kleine kompakte Kryställchen, die bei etwa 162° unter Zersetzung und Auftreten des Geruchs nach Isochinolin schmolzen. Ein Mischschmelzpunkt mit der von *Reissert*[1]) schon früher dargestellten Isochinaldinsäure zeigte keine Depression. Auch die übrigen Eigenschaften stimmten mit denen des Vergleichspräparates überein. In diesem Produkt liegt also die freie Isochinaldinsäure vor.

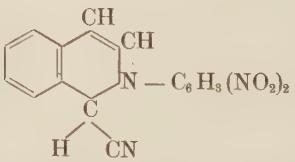
An dieser Stelle möchte ich es nicht unterlassen, Herrn Professor Dr. *A. Reissert* für die liebenswürdige Überlassung der beiden Vergleichspräparate zu danken.

---

1) B. 38, 3429.

Anmerkung: Im Anschluß hieran habe ich noch einige Versuche über die Einwirkung von Cyankalium auf die Pyridinium- und Isochinoliniumsalze ausgeführt. Während bei dem Dinitrophenyl- und Dinitronaphtylpyridiniumchlorid die Einwirkung von Cyankalium in normaler Weise durch seine hydrolytische Wirkung zu den roten Alkaliprodukten zu führen scheint, entstehen bei der Einwirkung auf das Dinitrophenyl- und Dinitronaphtylisochinoliniumchlorid die entsprechenden Pseudocyanide.

a) Dinitrophenylisochinoliniumpseudocyanid.



2 gr Dinitrophenylisochinoliniumchlorid wurden in 50 ccm Wasser gelöst, und die klare Lösung mit einer konzentrierten Lösung von Cyankalium im Überschuß versetzt. Es fiel sofort ein hell orangefarbiger Niederschlag, der nach einigem Stehen

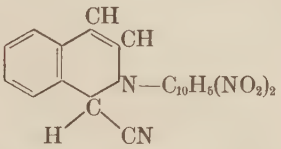
abgesaugt und gut mit Wasser gewaschen wurde. Nach dem Abpressen auf Ton wurde die Verbindung aus warmem Methylalkohol, in dem sie löslich ist, umkrystallisiert. Sehr kleine derbe, orangefarbige Kryställchen vom S. P. 132°. Beim Schmelzen zersetzt sich die Verbindung. Zur Analyse wurde im luftverdünnten Raume bei Zimmertemperatur getrocknet.

0,1732 gr gaben 26,4 ccm N bei 14° und 737 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{10}N_4O_4$	Gefunden:
Mgw. = 322,12 N 17,40	17,41

Kocht man die Verbindung mit konzentrierter Salzsäure auf, so wird Dinitrophenylisochinoliniumchlorid zurückgebildet. Kalte konzentrierte Salzsäure wirkt nicht lösend ein.

b) Dinitronaphtylisochinoliniumpseudocyanid.



Diese Verbindung erhält man durch die Einwirkung von Cyankalium auf das Dinitronaphtylisochinoliniumchlorid in der oben angegebenen Weise. Sie ist weniger charakteristisch als die Dinitrophenylverbindung. Schmutzig rotes Pulver, das sich nicht umkrystallisieren ließ. Durch konzentrierte Salzsäure wird beim Kochen das Dinitronaphtylisochinoliniumchlorid zurückgebildet. Bei einigem Erwärmen mit Alkohol geht die Verbindung, nachdem sie zunächst verschmiert in einen gelblichen Körper über. Näher konnten die Verhältnisse hier noch nicht untersucht werden. Zur Analyse wurde das Pseudocyanid aus analysenreinen Substanzen hergestellt und bei Zimmertemperatur im luftverdünnten Raume getrocknet.

0,1716 gr gaben 22,7 ccm N bei 15° und 733 mm.

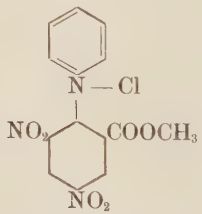
Berechnet für $C_{20}H_{12}N_4O_4$	Gefunden:
Mgw. = 372,14 N 15,06	14,96

Anhang.

C. Über die Einwirkung von Pyridin auf den Methylester der 3,5,6 Dinitrochlorbenzoësäure.

Nachdem die Untersuchungen in der Reihe des Dinitronaphtylpyridiniumchlorids das abweichende Verhalten dieser Verbindung vom Dinitrophenylpyridiniumchlorid gezeigt hatten, schien es doch interessant, auch einige kurze Versuche über das verschiedene Verhalten der Additionsprodukte von Dinitrochlorbenzoësäure und Dinitrochlorbenzoësäuremethylester an Pyridin anzustellen. Zur näheren Orientierung verweise ich hier auf den allgemeinen Teil.

3,5 Dinitrobenzoësäuremethylester-6-pyridiniumchlorid.



Der Methylester der Dinitrochlorbenzoësäure wurde durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die gesättigte methylalkoholische Lösung der Dinitrochlor-

benzoësäure gewonnen und aus Methylalkohol umkrystallisiert. S. P. 87°. Bei direkter Einwirkung von Pyridin erfolgt unter starker Erwärmung schnell Reaktion. Am besten gelangt man beim Arbeiten in methylalkoholischer Lösung zum Ziel. 4 gr Dinitrochlorbenzoësäuremethylester wurden in 20 ccm Methylalkohol suspendiert und mit 4 ccm Pyridin versetzt. Sodann wurde eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht, wobei unter Gelbfärbung völlige Lösung eintrat. Beim Erkalten schieden sich 0,4 gr einer gelben Verbindung in Form kleiner Nädelchen als Nebenprodukt aus. Nach etwa einstündigem Stehen wurde dieses Nebenprodukt abfiltriert. Aus dem Filtrat fiel auf Zusatz von Äther das Pyridiniumsalz ölig aus. Beim Stehen, schneller beim Stehen in Eis, wurde es fest. Ausbeute 3,6 gr. Aus allen Lösungsmitteln kam das Salz zunächst stets als Öl wieder heraus, ein direktes Umkrystallisieren war nicht möglich. Zur Reinigung für die Analyse wurde einmal nach vorhergehendem Schütteln mit Tierkohle aus Methylalkohol-Äther und einmal ohne Behandlung mit Tierkohle umgefällt. Auf diese Weise erhält man das Ammoniumsalz in Form eines weißen Pulvers, das sich unter dem Einfluß des Lichtes hellorange färbt. Es ist sehr leicht löslich in Aceton; unlöslich in Äther, Benzin, Benzol und Chloroform. Es schmilzt unter Zersetzung bei etwa 85°. Zur Analyse wurde im luftverdünnten Raume bei Zimmertemperatur getrocknet.

I. 0,1586 gr gaben 0,2522 gr CO_2 und 0,0562 gr H_2O.
II. 0,1793 „ „ 0,2838 „ CO_2 „ 0,0628 „ H_2O.
III. 0,1663 „ „ 16,2 ccm N bei 19° und 751 mm.
IV. 0,1690 „ „ 16,7 „ N „ 18° „ 744 „
V. 0,1662 „ „ 0,0688 gr AgCl.
VI. 0,1644 „ „ 0,0677 „ AgCl.

Die Analysenzahlen gaben keine guten Werte, sie stimmen am besten für das Pyridiniumsalz mit 1 Molekül Krystallwasser.

Berechnet für $C_{13}H_{10}N_3O_6Cl \cdot H_2O$

Mgw. = 357,59

C	43,62
H	3,38
N	11,75
Cl	9,92

Gefunden:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
43,37	43,17	—	—	—	—
3,97	3,92	—	—	—	—
—	—	11,10	11,20	—	—
—	—	—	—	10,24	10,19

Allem Anscheine nach haben die Unstimmigkeiten der Analysenzahlen ihren Grund in der leichten Dissoziation des Pyridiniumsalzes in seine Komponenten. Diese macht sich besonders stark beim Eindampfen der wässrigen Lösung des Salzes auf dem Wasserbade bemerkbar, indem das letztere hierbei zum größten Teile in seine Komponenten dissoziiert.

Mercurichlorid fällt ein weißes, gequollenes Quecksilberdoppelsalz; Platinchlorid ein schwach gelbliches, krystallinisches Platindoppelsalz, das bei 225° unter Zersetzung schmilzt.

Alkalien, Soda und Ammoniak rufen in der wässrigen Lösung des Salzes eine tiefkirschrote Färbung hervor. Auf Säurezusatz fällt aus diesen Lösungen ein schmutzig grüner, etwas gequollener Niederschlag.

Mit primären aromatischen Aminen erhält man in glatter Reaktion unter Abspaltung von 3,5,6 Dinitroamidobenzoësäuremethylester, die Farbbasen der Pyridinfarbstoffe. Dargestellt wurde in der üblichen Weise das salzsaure Dianilid.

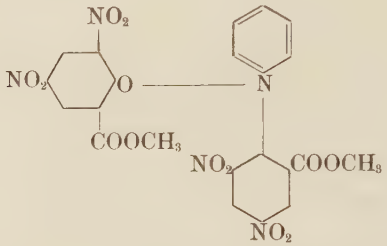
Kocht man das Chlorid mit verdünnter Schwefelsäure auf, so krystallisiert beim Erkalten das saure schwefelsaure Salz in farblosen klaren Krystallen, die in Alkohol verhältnismäßig schwer löslich sind und sich daraus leicht umkrystallisieren lassen, aus. Farblose Blättchen oder auch derbe Prismen, die bei 220° unter Zersetzung schmelzen. Das Sulfat zeigt keine Lichtempfindlichkeit mehr. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, leicht löslich in Methylalkohol und Eisessig. Schwer löslich in Aethylalkohol und verdünnter Schwefelsäure, sehr schwer löslich in Aceton. Unlöslich in Benzol, Benzin, Äther und Chloroform. Zur Analyse wurde im luftverdünnten Raume bei Zimmertemperatur getrocknet.

I. 0,1829 gr gaben 16,8 ccm N bei 17° und 745 mm,
II. 0,1737 „ „ 0,1021 gr $BaSO_4$.
III. 0,1503 „ „ 0,0850 „ $BaSO_4$[1]).
IV. 0,1624 „ „ 0,0952 „ $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{18}H_{10}N_8O_8HSO_4$		Gefunden:			
Mgw. = 401,19		I.	II.	III.	IV.
N	10,48	10,47	—	—	—
S	7,99	—	8,08	7,77	8,05

1) Die Bestimmung wurde direkt in der heißen wässrigen Lösung des sauren schwefelsauren Salzes mit Baryumchloridlösung gefällt, während die anderen Bestimmungen nach *Carius* im Einschlußrohr ausgeführt wurden.

3,5 Dinitrobenzoësäuremethylester-6-pyridinium-1-carbonsäuremethylester-3,5-dinitro-6-phenylat.



Der bei der Darstellung des Pyridiniumchlorids aus dem Dinitrochlorbenzoësäuremethylester als Nebenprodukt entstehende gelbe Körper entspricht dem Körper II in der Reihe des Dinitronaphtylpyridiniumchlorids. Durch die hydrolytische Wirkung des Pyridins entsteht nämlich bei der Darstellung des Ammoniumsalzes aus dem Dinitrochlorbenzoësäuremethylester eine geringe Menge von Dinitrosalicylsäuremethylester, der sofort unter Austritt von Salzsäure in Oxygruppe mit dem gebildeten Pyridiniumsalz unter Bildung der gelben Verbindung kuppelt. Tatsächlich konnte auch die gelbe Verbindung in wässriger Lösung, der etwas Methylalkohol zugefügt war, aus dem Ammoniumsalz und dem Methylester der Dinitrosalicylsäure dargestellt werden. Die Verbindung ist unlöslich in Äther, Chloroform, Benzin, Benzol und Toluol; sehr schwer löslich in heißem Aceton. Schwer löslich in heißem Methyl- und Äthylalkohol, ebenso in Wasser. Zur Analyse wurde aus Wasser umkrystallisiert. Kleine federartige, gelbe Kryställchen, die bei etwa 195° unter Zersetzung

schmelzen. Getrocknet wurde im luftverdünnten Raume bei Zimmertemperatur.

0,1585 gr gaben 18,4 ccm N bei 20° und 744 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{15}N_5O_{13}$	Gefunden:
Mgw. = 545,17 N 12,85	13,04

Schon mit Eisessig geht die Salicylsäureverbindung, wie mit jeder Mineralsäure, glatt in ihre Komponenten Pyridiniumsalz und Methylester der Dinitrosalicylsäure auseinander. Der Dinitrosalicylsäuremethylester wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schöne, schwach gelbliche Blättchen vom S. P. 128[1]).

Weiter wurden die Verhältnisse in dieser Reihe nicht verfolgt, da die Reihe des Dinitronaphtyliso-chinoliniumchlorids ein größeres Interesse hatte.

---

1) J. pr. 82, 23.

Vorliegende Arbeit wurde während der letzten Semester im chemischen Institut der Universität Marburg ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Th. Zincke

unter dessen Leitung die Arbeit entstand, für seine gütige, stets bereite Unterstützung und das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

Auch bin ich

Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. K. v. Auwers

und

Herrn Prof. Dr. K. Fries

für das rege Interesse und für die wissenschaftliche Förderung, die sie mir zuteil werden ließen, zu großem Dank verpflichtet.

Lebenslauf.

Ich, *Friedrich Krollpfeiffer*, evangelischen Bekenntnisses, Preuße, wurde am 26. Februar 1892 als Sohn des Weinhändlers Wilhelm Krollpfeiffer zu Uelzen (Hannover) geboren. Zunächst besuchte ich die Vorschule meiner Vaterstadt und trat Ostern 1901 in das Realgymnasium zu Uelzen ein, das ich Ostern 1910 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Ich bezog nun zunächst die Universität Marburg, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Sommersemester 1911 siedelte ich nach Göttingen über, wo ich am 29. Februar 1912 das anorganische Verbandsexamen ablegte. Sommersemester 1912 kehrte ich nach Marburg zurück, wo ich am 16. Juni 1912 das organische Verbandsexamen bestand. In den Monaten August und September 1912 war es mir durch die liebenswürdige Vermittlung von Herrn Geheimrat *Zincke* möglich, in der II. medizinischen Klinik zu München bei Herrn Privatdozenten Dr. *Hans Fischer* zu arbeiten. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Dr. *Hans Fischer* an dieser Stelle für die mir während dieser Zeit durch ihn zuteil gewordene wissenschaftliche Förderung meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen. In den letzten drei Semestern habe ich die vorliegende Arbeit im chemischen Institut der Universität Marburg ausgeführt. Das Examen rigorosum bestand ich am 25. Februar 1914. Seit dem 15. April 1914 bin ich Assistent am chemischen Institut der Universität Marburg.